تفاعلات التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية



الفصل الرابع





الكيمياء الكهربائية: هي فرع من فروع علم الكيمياء تهتم بالتحولات بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية حيث تحصل بعض التفاعلات الكيميائية نتيجة لإمرار التيار الكهربائي، كما تؤدي بعض التفاعلات الكيميائية إلى نشوء تيار كهربائي.

س1/ ما فائدة الكيمياء الكهربائية ؟

ج: 1- صناعة البطاريات المستعملة لتشغيل السيارات أو الراديو أو الساعة أو بقية الأجهزة الكهربائية.

2- عمليات الطلاء الكهربائي للأوعية والمعدات والأجهزة.

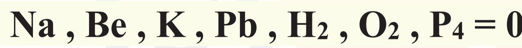
3- تصنيع الدوائر الكهربائية المطبوعة.

4- عملية تنقية الفلزات وتحضير بعض العناصر.

أعداد التأكسد: وهي أعداد سالبة أو موجبة أو صفر تكتب فوق رمز العنصر المشترك في التفاعلات الكيميائية وتسمى أيضاً بحالة التأكسد.



انتبه! يجب إتباع القواعد الآتية لحساب أعداد التأكسد:



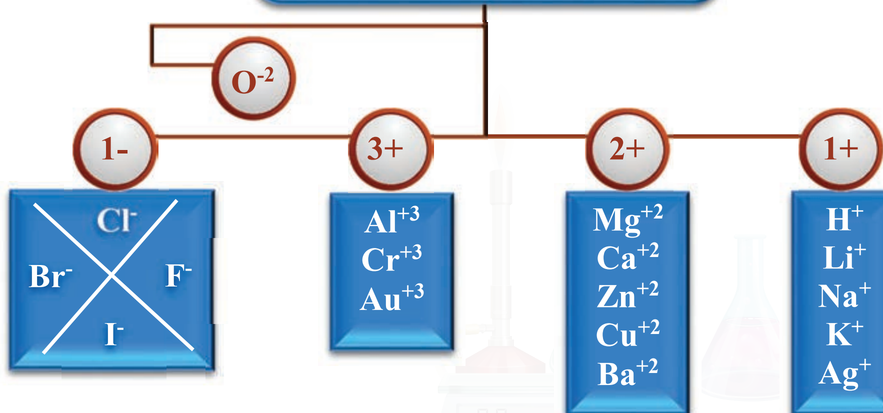
1) عدد التأكسد لأي عنصر غير متحد (عنصر حر) يساوي صفر.

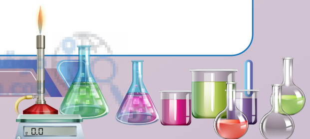
$Na , Be , K , Pb , H_2 , O_2 , P_4 = 0$

2) ايون العنصر دائماً يكون احادي الذرة وفوقه الشحنة موجبة او سالبة.

عدد التأكسد	الأيون أحادي الذرة
1+	Li^{+}
3+	Fe^{+3}
2−	O^{-2}

3)



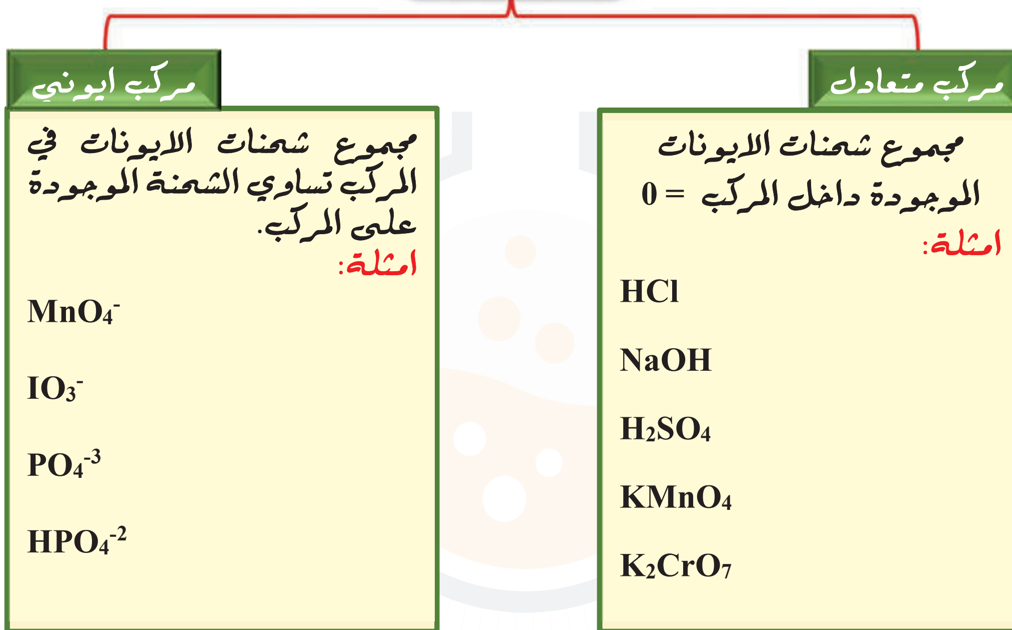


انتبه!!:

أولاً: عدد تأكسد الهيدروجين 1- في مركبات الهيدريدات مثل $LiAlH_4$ اما عدد تأكسد الاوكسجين يكون 1- في مركبات البيروكسيدات مثل H_2O_2 .

ثانياً: يجب الانتباه الى المركبات ثلاثية الايونات (تتكون من ثلاثة عناصر) فالعنصر المركزي فيها يكون عدد تأكسده متغير.

4) لاستخراج عدد تأكسد أي عنصر في مركب لم يذكر في القواعد السابقة فنتبع الخطوات التالية:



ملاحظة: تظهر الذرات التي لها أكثر من عدد تأكسد واحد في مركباتها المختلفة الوانا مختلفة مع تغير عدد تأكسدها لأنها من العناصر الانتقالية.

تفاعلات التأكسد والاختزال

التأكسد(Oxidation): عبارة عن تغير كيميائي يصحبه زيادة في عدد التأكسد بسبب فقدان الالكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات.



الاختزال (Reduction): وهو عبارة عن تغير كيميائي يصحبه نقصان في عدد التأكسد بسبب اكتساب الالكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات.



$$2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2NaCl_{(s)}$$

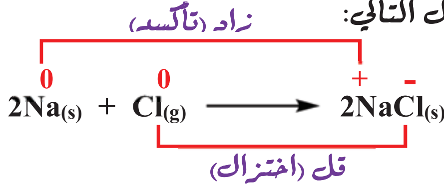


انتبه؟!!

1- لا يمكن أن تحدث عملية التأكسد دون حدوث عملية الاختزال معها. لأن المادة التي تتأكسد تقابلها مادة تختزل.
2- الذرة التي تفقد الالكترونات (يزداد عدد تأكسدها) يقال عنها تأكسدت.
3- الذرة التي تكتسب الالكترونات (يقل عدد تأكسدها) يقال عنها اختزلت.
4- عدد الالكترونات المفقودة في حالة التأكسد مساوي لعدد الالكترونات المكتسبة في حالة الاختزال.

ملاحظات: كيف يمكن معرفة التفاعل هو يمثل تفاعل الكسب واختزال ام لا؟

1- نضع اعداد التأكسد على جميع العناصر الموجودة في التفاعل.
2- نتابع عدد تأكسد كل عنصر من المتفاعلات الى النواتج.
فأن: (زاد ⇐ تأكسد) وان: (قل ⇐ اختزال) كما في المثال التالي:



3- عند كتابة الانصاف فيجب ان
يكون عدد الذرات = عدد الايونات (موازنة)

سؤال توضيحي: هل تمثل التفاعلات التالية تفاعلات أكسدة واختزال:-

أ) احتراق الكاربون:



ب) صدا الحديد:

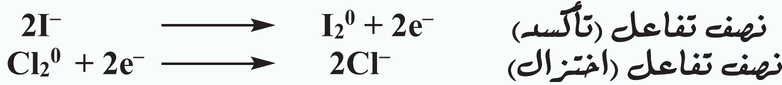


كيفية معرفة تفاعل الاكسدة والاختزال وكتابة انصاف التفاعل والتفاعل العام

مثال 4 – 2 / حدد الذرات التي تعاني تأكسداً وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة أنصاف التفاعل للتأكسد والاختزال:



ج: في المعادلة رقم (1)



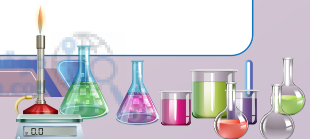


المعادلة رقم (2)



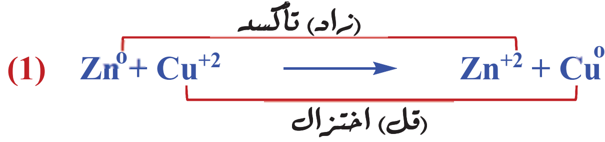






* فلزات تحتدم تصبح ايونات تصبح ايونات موجبة حصراً.

تمرين 4 – 2: حدد الذرات التي تعاني تأكسد وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة أنصاف التفاعل للتأكسد والاختزال:-

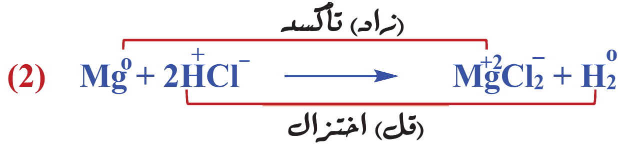


تأكسد $Zn^{o} \longrightarrow Zn^{+2} + 2e$

اختزال $Cu^{+2} + 2e \longrightarrow Cu^{o}$

بالجمع

$Zn + Cu^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Cu^{o}$



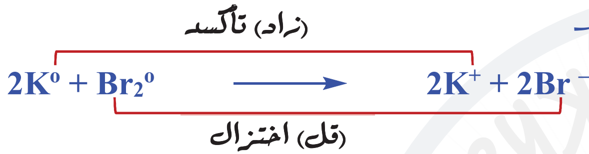
تأكسد $Mg^{o} \longrightarrow Mg^{+2} + 2e$

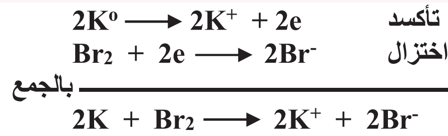
اختزال $2H + 2e \longrightarrow H_2^{o}$

بالجمع

تفاعل عام $Mg + 2H^{+} \longrightarrow Mg^{+2} + H_2$

س5/ في التفاعل التالي أي مما يأتي تم اختزاله وأكسدته:-

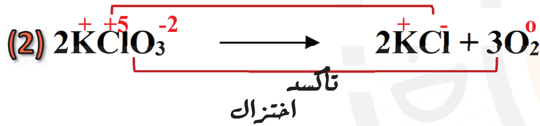


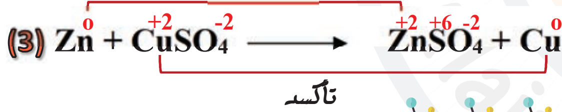


س4 – 23 ك: أي تفاعل هو تفاعل أكسدة – اختزال ؟



التفاعل الأول لا يمثل أكسدة واختزال لان اعداد التأكسد لم تتغير

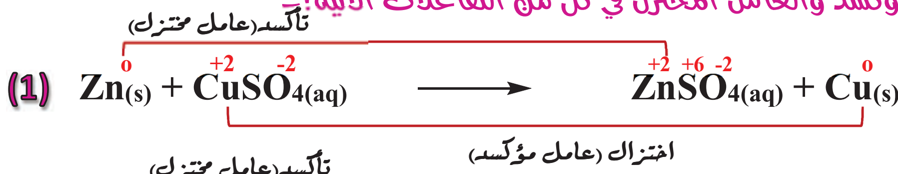


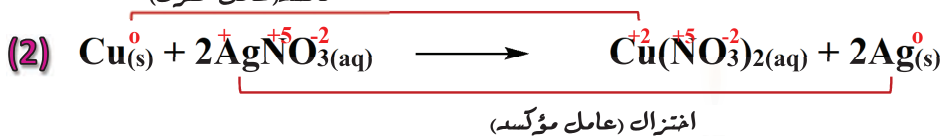


العامل المؤكسد: هو المادة التي تعاني اختزال وتسبب تأكسداً لمادة أخرى.

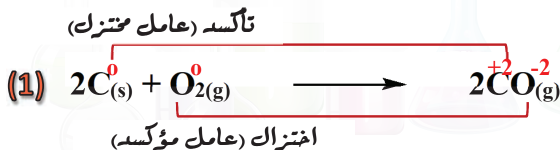
العامل المختزل: هو المادة التي تعاني تأكسد وتسبب اختزالاً لمادة أخرى.

مثال 4 – 3 / حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الآتية:-

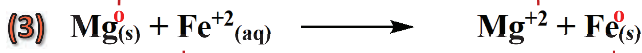




تمرين 4 – 3: حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الآتية:-

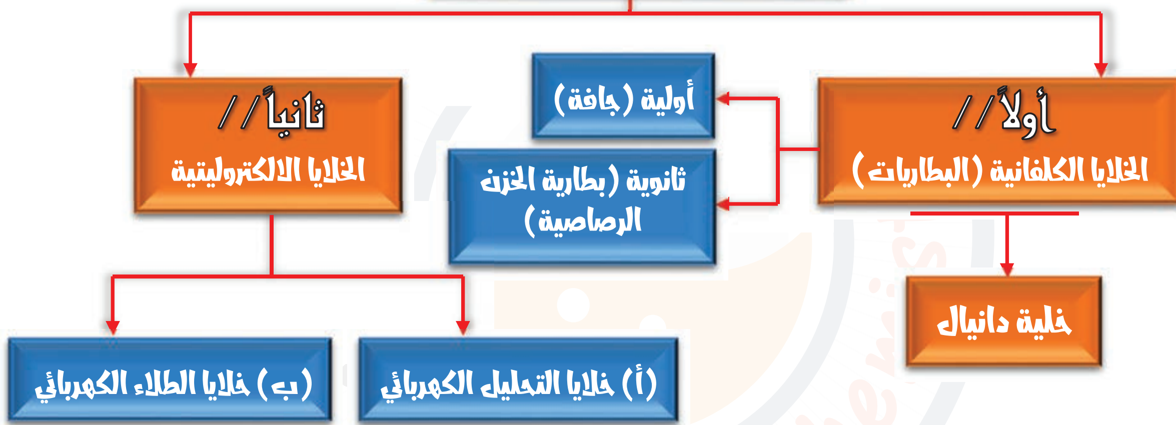






س 1 – 15 ك: حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل





س16/ مم تتكون الخلية الكهروكيميائية ؟ وما علاقتها بتفاعلات الأكسدة والاختزال ؟

ج: تتكون الخلية الكهروكيميائية عادةً من قطبين:

(1) أحدهما القطب الموجب (الأنود Anode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التأكسد والذي يكون مصدراً للالكترونات.

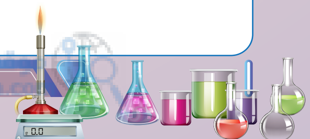
(2) أما القطب الآخر فهو القطب السالب (الكاثود Cathode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي تتحول إليه الالكترونات المنتقلة من القطب الموجب خلال سلك خارجي.

(3) ويكون كلا القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في عملية الأكسدة والاختزال التي تحدث على سطحي القطبين.



أولاً // عرف الخلايا الكلفانية (الفولتائية) (وزاري): مهم

وهي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يحدث تلقائياً لتوليد التيار الكهربائي ومن الأمثلة على الخلايا الكلفانية خلية دانيال



س/ ما هي خلية دانيال ومم تتكون وضح ذلك ؟

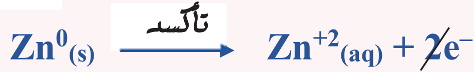
ج: أن خلية دانيال هي عبارة عن خلية كلفانية تعمل على تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية بشكل تلقائي.

تتكون من:

(1) لوح من الخارصين (Zn) مغمور في محلول كبريتات الخارصين $ZnSo_4$ حيث يمثل القطب الموجب (الأنود) لأنه يعاني عملية التأكسد.

حفظ

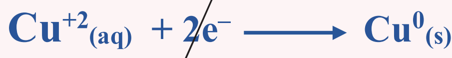
تفاعل نصف الخلية (الأنود)



$$Zn^0_{(s)} \xrightarrow{\text{تأكسد}} Zn^{+2}_{(aq)} + 2e^-$$

(2) لوح من النحاس (Cu) مغمور في محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ حيث يمثل لوح النحاس القطب السالب (الكاثود) لأنه يعاني عملية الاختزال (حيث تنتقل إليه الكترونات من الأنود من خلال سلك خارجي).

تفاعل نصف الخلية (الكاثود)



$$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(s)}$$

بالجمع



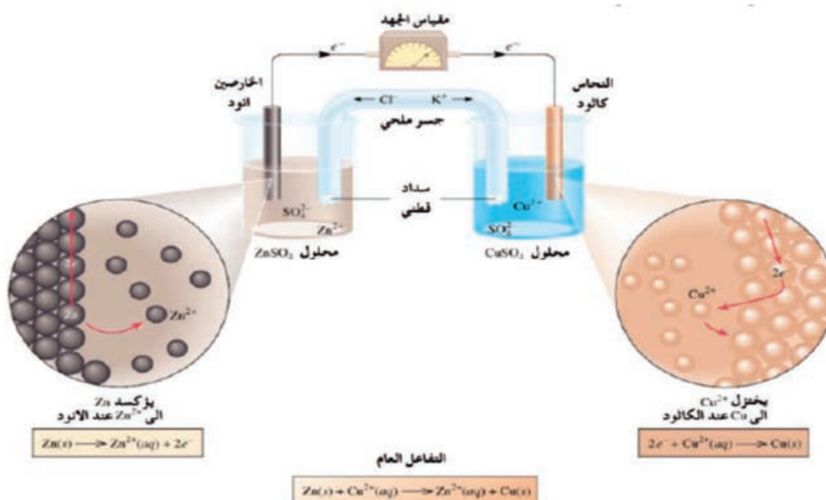
وبجمع معادلتي نصف الخلية نحصل على التفاعل العام للخلية بعد مساواة عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة.

$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

(3) لإكمال الدائرة الكهربائية يجب توصيل المحلولين بأنبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يسمى (الجسر الملحي) يحتوي على محلول الكتروليتي خامل لا يتغير كيميائياً خلال العملية يثبت بداخل الأنبوب بمادة الاكار (Ager). ومن المركبات المستعملة لملئ الجسر اللملحي هي KCl , KNO_3 , K_2SO_4 .

(4) حالما تكتمل الدائرة الكهربائية يبدأ التفاعل التلقائي ويستمر طالما لم تستهلك قطعة الخارصين بشكل تام أو لم ينفذ تركيز أيونات النحاس.

* عنصر يمثل القطب (القطب مصنوع من عنصر)
* أي عنصر (يترسب) اختزال يمثل كاثود.
* ذوبان الفلز (اكسدة) تآكل



س/ متى يتوقف عمل خلية دانيال؟

ج: عندما يتآكل قطب الانود (الخارصين) بشكل تام او عند نفاذ تركيز ايونات محلول قطب الكاثود.

قاعدة اختزال للفلز	قاعدة اكسدة الفلز
فلز ^{o} ← (اختزال / كاثود) ne + ايون الفلز الموجب	الفلز: عنصر احادي الذرة في الحالة الصلبة فلز ^{o} ← (اكسدة / انود) ايون ذائب موجب + ne
$Cu^{+2} + 2e \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} Cu^{o}$	$Zn^{o} \xrightarrow[\text{انود}]{\text{اكسدة}} Zn^{+2} + 2e$
هناك عنصر غازي يسلك سلوك الفلزات في الاكسدة والاختزال	
$2H^{+} + 2e \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} H_2^{o}$	$H_2^{o} \xrightarrow[\text{انود}]{\text{اكسدة}} 2H^{+} + 2e$

اللافلزات (العناصر الغازية) عناصر غازية ثنائية الذرة.

مبدأ هذا الفصل قائم على الاتي:

1- ان العنصر يمثل قطب لان القطب يصنع من عنصر وفي المحلول يوجد ايون العنصر.
2- العلاقة (عدد التأكسد) بين العنصر (القطب) وايون هذا العنصر تحدد التأكسد والاختزال.

س: (وزاري) عرف (١) الجسر الملحي (2) قطب العنصر ؟

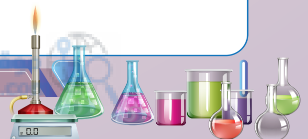
ج: الجسر الملحي (وزاري): وهو عبارة عن أنبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يحتوي على محلول الكتروليتي خامل لا يتغير كيميائياً خلال العملية يثبت بداخل الأنبوب بمادة الاكار (Ager) وهناك مركبات تستعمل لملئ الجسر الملحي وهي KCl , KNO_3 , K_2SO_4 .

قطب العنصر: وهو عبارة عن عنصر مغمور في محلول لأيوناته أو في حالة تماس مع محلول يحتوي على أيوناته مثل لوح الخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين وكذلك لوح النحاس المغمور في محلول كبريتات النحاس.



سؤال: ما هو أساس (مبدأ) عمل خلية دانيال ؟

ج: تعمل خلية دانيال على مبدأ الأكسدة والاختزال.



الانود: هو القطب الذي تجري عنده عملية الاكسدة والذي يكون مصدراً للإلكترونات.

الكاثود: هو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من الانو.

مثال 4 – 4 / إذا علمت أن التفاعل التالي يحدث بصورة تلقائية في الخلية الكلفانية الموضحة أدناه:



$$Cu_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$$

أ) اكتب تفاعلات نصفي الخلية.

ب) وضح اتجاه سريان الالكترونات عبر السلك الخارجي واتجاه حركة الأيونات عبر الجسر الملحي المملوء بمحلول KNO_3.

ج: أ)

تفاعل نصف الخلية (الأنود)



$$Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^{-}$$

تفاعل نصف الخلية (الكاثود)



$$2Ag^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag_{(s)}$$

(ب) تسري الالكترونات عبر السلك الخارجي منطلقة من الأنود (قطب النحاس) باتجاه الكاثود (قطب الفضة). بينما تتحرك الأيونات الموجبة K^{+} عبر الجسر الملحي باتجاه القطب السالب (الكاثود). أما الأيونات السالبة (NO_3^{-}) فتتجه نحو القطب الموجب (الأنود).

جهد الخلية الكلفانية E_{cell}:

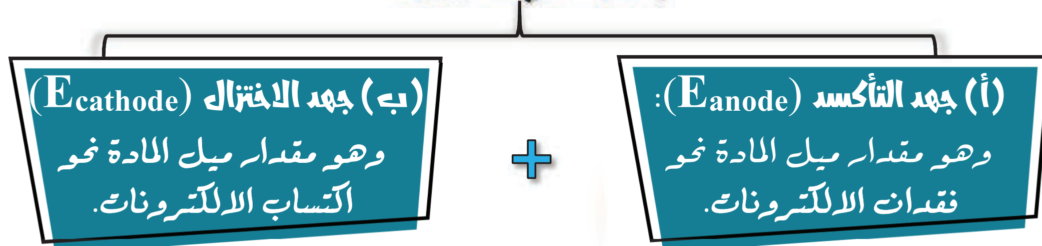
يعرف بأنه أكبر قيمة لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخلية الكلفانية لذا فهو مقياس للقوة الدافعة الكهربائية للتفاعل الحاصل في الخلية.

القوة الدافعة الكهربائية Electromotive force:

يرمز له بالرمز (emf) يسمى الجهد عبر الأقطاب في الخلية الكلفانية بجهد الخلية ويرمز له بالرمز (E_{cell}) ويسمى جهد الخلية بمصطلح شائع اخر القوة الدافعة الكهربائية وبالرغم من دلالة الاسم فهو مقياس للجهد وليس للقوة.

جهد القطب:

وهو فرق الجهد الحاصل بين لوح العنصر ومحلول أيوناته ويقسم إلى قسمين:



سؤال: علام يعتمد جهد الخلية (E_{cell}) ؟ وما وحدة قياسه ؟

ج: يعتمد جهد الخلية على جهدي قطب التأكسد (الأنود) وقطب الاختزال (الكاثود) .

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

ويقاس جهد الخلية E_{cell} بوحدة الفولت ويرمز لها بالرمز (V).



انتبه!!

عند قياس جهد الخلية في الظروف القياسية (25C°) وضغط (1atm) وعندما تكون التراكيز المولارية للأيونات في محاليل القطبين تساوي (1mol/L) أو (1M) يسمى جهد الخلية القياسي E^o_{cell} .

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

قياس جهود الأقطاب

أن قياس جهد الخلية القياسي (E^o_{cell}) يتطلب قياس جهود أقطاب الأنود والكاثود تحت ظروف قياسية. ولأنه لا يمكن عمل خلية من قطب واحد وقياس جهدها لذا لابد من وجود قطب مرجع (معلوم الجهد) لقياس جهود الأقطاب الأخرى بنسبة إليه. وهناك أنواع مختلفة من الأقطاب يمكن استخدامها كأقطاب مرجعية ومن أهمها قطب الهيدروجين القياسي.

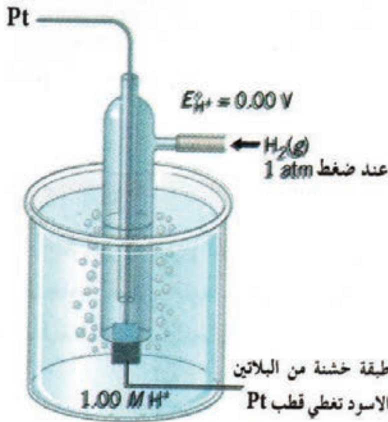
قطب الهيدروجين القياسي

Standard Hydrogen Electrode (SHE)

س (وزاري)/ لماذا تم اختيار قطب الهيدروجين كقطب مرجع (جهده القياسي معلوم)؟

ج: لأنه عنصر نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر فيمكن استخدامه كقطب أنود او كاثود.

س/ مم يتكون قطب الهيدروجين القياسي ؟ (صف تركيب قطب الهيدروجين القياسي)



ج: يتكون قطب الهيدروجين القياسي من أنبوبة زجاجية يمر بها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات بضغط 1atm ودرجة حرارة 25C° في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين (H^+) مثل محلول HCl ذو التركيز (1M) وتحتوي الأنبوبة الزجاجية في أسفلها على قطعة من البلاتين (Pt) مغطاة بطبقة خشنة من البلاتين الأسود متصلة بسلك من البلاتين أيضاً.

علل/ لماذا تم استخدام عنصر البلاتين في صناعة قطب الهيدروجين القياسي ؟ (ما أهمية وجود قطعة البلاتين (ما الفائدة منه))

ج: 1- لأنه مادة خاملة لا تعاني تأكسداً ولا اختزالاً تحت الظروف التي يستخدم بها.

2- توفير سطح للقطب يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه.

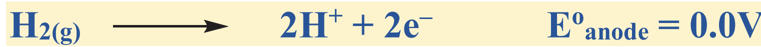
3- توفير وسيلة لحدوث توصيل كهربائي مع الدائرة الخارجية.

انتبه (مهم)!!؟

1- يرمز لقطب الهيدروجين القياسي بالرمز (SHE) .

2- لقد تم الاتفاق في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) على افتراض جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفر فولت. $E_{H_2} = 0.0\,V$

3- عندما يكون قطب الهيدروجين القياسي أنود فإنه يعاني تأكسد:



$H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ $E^o_{anode} = 0.0V$

4- أما إذا استخدم كقطب كاثود فأنه يعاني اختزال:



$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$ $E^o_{cathode} = 0.0V$

قياس جهود الأقطاب القياسية

س/ كيف يمكن قياس جهود الأقطاب القياسية باستخدام قطب الهيدروجين القياسي؟

ج: يتم ربط قطب العنصر المراد قياس جهده مع قطب (SHE) لعمل خلية عندئذ يكون جهد الخلية (E^o_{cell}) مساوياً لجهد قطب العنصر مضافاً له جهد قطب الهيدروجين القياسي. وبما ان جهد قطب 0 = (SHE) لذا فأن الجهد القياسي لقطب العنصر يساوي جهد الخلية نفسها.

انتبه!!؟

علل/ (1) أن الجهد القياسي لأي قطب مربوط مع قطب الهيدروجين القياسي (SHE) يساوي الجهد القياسي للخلية ؟

ج/ لأن $E_{H_2} = 0.0\,V$

علل/ (2) لا يمكن قياس جهد قطب أي عنصر بصورة منفردة ؟

ج/ لأنه لا يمكن حصول عملية تأكسد دون حصول عملية اختزال ترافقها.

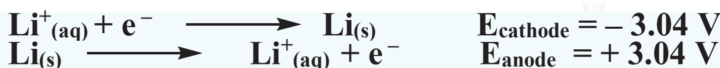
(3) جهد الأكسدة لأي عنصر = جهد الاختزال لنفس العنصر بعكس الإشارة.

لنفس قطب العنصر $E_{anode} = -\,E_{cathode}$

مثال توضيحي

يكون جهد القطب لتفاعل الاختزال لنصف الخلية في قطب الليثيوم $Li = -3.04V$

لذا فإن جهد تفاعل التأكسد لنصف الخلية لنفس القطب $Li = +3.04V$



$Li^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Li_{(s)}$ $E_{cathode} = -\,3.04\,V$

$Li_{(s)} \longrightarrow Li^+_{(aq)} + e^-$ $E_{anode} = +\,3.04\,V$

س/ خلية مكونة من قطب الهيدروجين كأنود وقطب النحاس ككاثود احسب الجهد القياسي لقطب النحاس إذا علمت أن جهد الخلية القياسي الذي تمت قراءته في مقياس الجهد يساوي $+0.337\,V$ ؟

ج: $E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode} = +0.337 = 0.0 + E^\circ_{cathode} = \boxed{0.337 = E^\circ_{cathode}}$



كيفية حساب جهد الخلية القياسي (E^o_{cell})

لحساب جهد الخلية القياسي يجب إتباع النقاط التالية:

1) يجب تحديد أقطاب الخلية من خلال التفاعل العام للخلية أو من خلال التعبير عن الخلية كتابة إذا أعطي في السؤال والذي سوف ندرسه لاحقاً. او من خلال جهود الاختزال التي تعطى بالسؤال.

أ) العنصر الذي يمتلك أقل جهد اختزال قياسي يمثل قطب الأنود. (أقل أنود)

ب) أما العنصر الذي يمتلك أعلى جهد اختزال قياسي فيمثل قطب الكاثود. (أكثر كاثود)

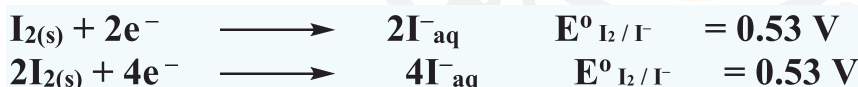
2) يجب أن تكون عدد الالكترونات المفقودة في عملية التأكسد (عند قطب الأنود) تساوي عدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال (عند قطب الكاثود).

3) وإذا لم تكن متساوية فيجب أخذ المضاعف المشترك الأصغر لعدد الالكترونات حتى يتم حذفها من طرفي تفاعلات نصفي الخلية والحصول على التفاعل العام للخلية الخالي من الالكترونات.

4) عند ضرب طرفي معادلات الأقطاب بعدد معين فإن قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة ولا يتغير؟ (علل)

ج/ وذلك لأن الجهد من الخواص المركزة التي لا يعتمد على كمية المادة المشتركة في التفاعل وإنما يعتمد على التركيز المولاري لأيونات محلول القطب.

مثال توضيحي

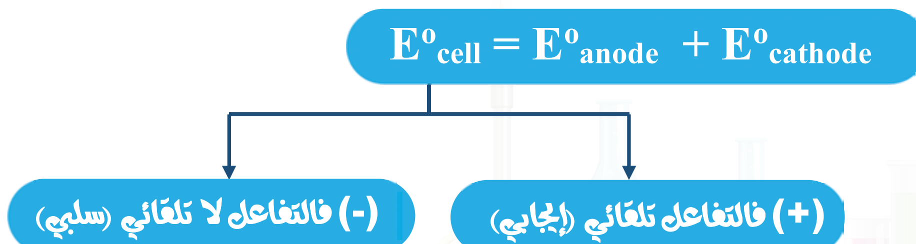


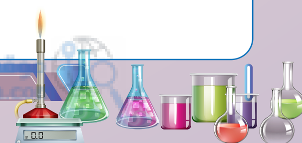
$$I_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow 2I^-_{aq} \qquad E^o_{I_2/I^-} = 0.53\ V$$

$$2I_{2(s)} + 4e^- \longrightarrow 4I^-_{aq} \qquad E^o_{I_2/I^-} = 0.53\ V$$

5) تفاعلات نصفي الخلية هي تفاعلات انعكاسية حيث يمكن لأي قطب أن يعمل كأنود أو كاثود اعتماداً على الظروف التي يستعمل فيها.

6) لاستخراج جهد الخلية القياسي (E^o_{cell}) تكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الأقطاب وتكتب أمامها قيم جهودها القياسية ثم نطبق القانون التالي:





انتبه!!؟ دائماً نقلب إشارة جهد الاختزال للعنصر الذي نختاره انود في كل الاسئلة

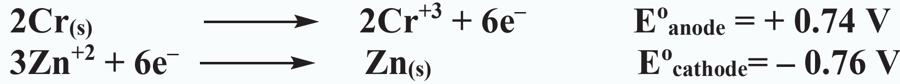
مثال / هل يحدث التفاعل التالي في الظروف القياسية بصورة تلقائية أم لا ؟



$2Cr_{(s)} + 3Zn^{+2}_{(aq)} \longrightarrow 2Cr^{+3}_{(aq)} + 3Zn_{(s)}$

علماً أن: $E^o_{Cr^{+3}/Cr} = -0.74\ V$ و $E^o_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$

ج: في هذا السؤال يتم تحديد الأقطاب من خلال التفاعل المعطى في السؤال



$2Cr_{(s)} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 6e^- \qquad E^o_{anode} = +0.74\ V$

$3Zn^{+2} + 6e^- \longrightarrow Zn_{(s)} \qquad E^o_{cathode} = -0.76\ V$

بالجمع



$2Cr + 3Zn^{+2} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 3Zn \qquad E^o_{cell} = -0.02\ V$ التفاعل لا تلقائي



تمرين 4 – 5ك: احسب جهد الخلية القياسي لخلية تم عملها من قطب الكادميوم cd المغمور في محلول (1M) من نترات الكادميوم وقطب الكروم Cr المغمور في (1M) من نترات الكروم. إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية.



$E^o_{Cd^{+2}/Cd} = -0.40\ V$ و $E^o_{Cr^{+3}/Cr} = -0.74\ V$

ج: في هذا السؤال نعتمد في تحديد الأقطاب على جهد الاختزال الموجودة في السؤال (الأقل انود والأكثر كاثود.



$2Cr \xrightarrow[\text{انود}]{\text{أكسدة}} 2Cr^{+2} + 6e \qquad E^o_{Cr^{+3}/Cr} = +0.74\ V$



$3Cd^{+2} + 6e \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} 3Cd \qquad E^o_{Cd^{+2}/Cd} = -0.40\ V$

بالجمع

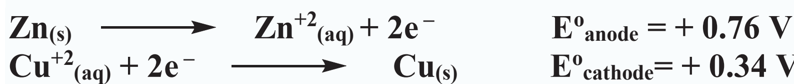


$2Cr + 3Cd^{+2} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 3Cd \qquad E^o_{cell} = +0.34\ V$ التفاعل تلقائي

مثال 4 – 5 / اكتب تفاعلات نصفي خلية دانيال وتفاعلها العام واحسب جهد الخلية القياسي؟ إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية: $E^o_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34\ V$ و $E^o_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$

ملاحظة: خلية دانيال معروفة الأقطاب.

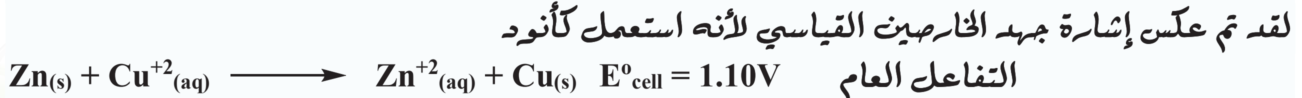
ج:



$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = +0.76\ V$

$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)} \qquad E^o_{cathode} = +0.34\ V$

بالجمع

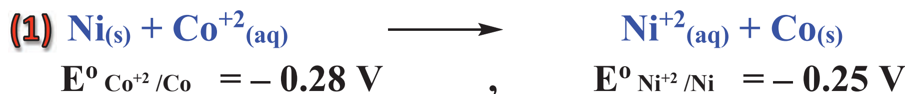


لقد تم عكس إشارة جهد الخارصين القياسي لأنه استعمل كأنود

$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + Cu_{(s)} \qquad E^o_{cell} = 1.10V$ التفاعل العام

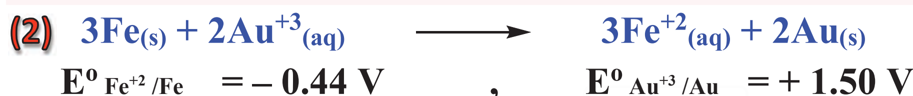


تمرين 4 – 6: هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التأكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات التالية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية كالآتي:



(1) $Ni_{(s)} + Co^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{+2}_{(aq)} + Co_{(s)}$

$E^o_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$, $E^o_{Ni^{+2}/Ni} = -0.25\ V$



(2) $3Fe_{(s)} + 2Au^{+3}_{(aq)} \longrightarrow 3Fe^{+2}_{(aq)} + 2Au_{(s)}$

$E^o_{Fe^{+2}/Fe} = -0.44\ V$, $E^o_{Au^{+3}/Au} = +1.50\ V$

ج/ غير تلقائي ، تلقائي

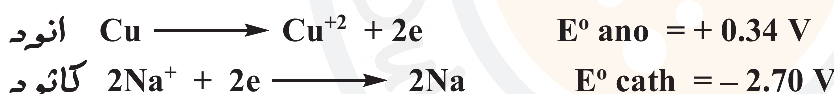
- 0.03 ، 1.94

س4 – 16: (وزاري) هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في إناء من النحاس ؟ علماً بأن جهود الاختزال القياسية:



$E^o_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34\ V$, $E^o_{Na^{+1}/Na} = -2.70\ V$

ج:



انود $Cu \longrightarrow Cu^{+2} + 2e$ $E^o\ ano = +0.34\ V$

كاثود $2Na^{+} + 2e \longrightarrow 2Na$ $E^o\ cath = -2.70\ V$

بالجمع



$Cu + 2Na^{+} \longrightarrow Cu^{+2} + 2Na$ $E^o\ cell = -3.04V$

ملاحظات حول مسائل حفظ محلول في اناء :

1- الجزء الفعال في الملح هو الايون الموجب وهو اول عنصر مكتوب في صيغة الملح.

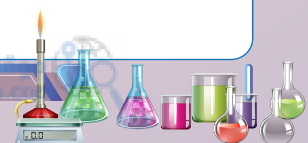
2- في هذا النوع من الأسئلة نختار العنصر الذي يمثل (اناء انود) وتقلب اشاره جهده.

3- العنصر الذي يمثل المحلول كاثود وتعوض إشارة جهده كما هي.

4- نكتب انصاف التفاعل ونعوض الجهود لكل نصف ثم نستخرج التفاعل العام بالجمع ونستخرج جهد الخلية القياسي E^o_{cell} فاذا كانت الإشارة:

أ- موجبة = E^o_{cell} فلا يمكن الحفظ.

ب- سالبة = E^o_{cell} يمكن الحفظ.



س 4 – 17: هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ في إناء من النيكل أم لا ؟ بين ذلك مع ذكر السبب؟ إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية:

$E^o_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34\ V$, $E^o_{Ni^{+2}/Ni} = -0.24\ V$

ج: لا يمكن $E^o_{cell} = +$



س 4 – 3 : أي من الأزواج التالية هو الأفضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية هي:

ملاحظة للطالب: العنصر الأعلى جهد اختزال هو عامل مؤكسد

أ) Br_2 أم Au^{+3}

ب) H_2 أم Ag^+

جـ) cd^{+2} أم Cr^{+3}

$E^o_{Br/Br^-} = +1.07\ V$, $E^o_{Au^{+3}/Au} = +1.50\ V$

$E^o_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$, $E^o_{cd^{+2}/cd} = -0.40\ V$

$E^o_{Cr^{+3}/Cr} = -0.74\ V$

ج: العامل المؤكسد: هو المادة التي تعاني اختزالاً بسبب اكتساب الالكترونات (يقل عدد تأكسدها).

أ) (Au^{+3}) أفضل عامل مؤكسد (لأنه يعاني اختزال ويسبب أكسدة Br_2)



$Au^{+3} + 3e^- \longrightarrow Au \qquad E^o_{cathode} = 1.50\ V$

ب) (Ag^+) أفضل عامل مؤكسد (لأنه يعاني اختزال)



$2Ag^{+1} + 2e^- \longrightarrow 2Ag \qquad E^o_{cathode} = +0.80\ V$

جـ) (Cd^{+2}) أفضل عامل مؤكسد (لأنه يعاني اختزال)



$Cd^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cd \qquad E^o_{cathode} = -0.40\ V$





أنواع الأقطاب وكيفية التعبير عن الخلية كتابة

* حالة العنصر تحدد نوع القطب

* عدد المولات في المعادلة لا يدخل في التعبير عن الخلية كتابة

1) قطب الفلز / أيون الفلز

ومثال ذلك اقطاب خلية دانيال

كيفية التعبير عن خلية قطبيها من نوع فلز / ايون الفلز

رمز الفلز (انود) | رمز ايون الفلز الموجب (1M) || رمز ايون الفلز الموجب (1M) | رمز الفلز (كاثود)

(جسر ملحي ← ||)

مثال: عبر عن اقطاب خلية دانيال كتابة ثم اكتب الانصاف والتفاعل العام:

ج:

Zn | Zn^{+2} (1M) || Cu^{+2} (1M) | Cu

$Zn \xrightarrow{\text{اكسدة}} Zn^{+2} + 2e$

$Cu^{+2} + 2e \xrightarrow{\text{اختزال}} Cu$

2) القطب الغازي

ومثال على ذلك SHE

كيفية التعبير عن خلية قطبيها غازين

Pt | رمز العنصر الغازي 1atm | رمز ايون العنصر (1M) || رمز ايون العنصر (1M) | رمز العنصر الغازي 1atm | Pt

(انود ... جسر ملحي ... كاثود)

مثال: عبر عن تفاعل الخالية التالية كتابة

$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2H^{+}_{(aq)} + 2Cl^{-}$

ج:

Pt | H_2 (1 atm) | H^+ (1M) || Cl^- (1M) | Cl_2 (1 atm) | Pt

3) أقطاب التأكسد والاختزال

وهذا النوع من الأقطاب هو عبارة عن محلول يحتوي على ايونين لنفس العنصر حالتي تأكسدهما

كيفية التعبير عن خلية قطبيها من نوع اكسدة واختزال

Pt | رمز الايون الاول (1M) ; رمز الايون الثاني (1M) || رمز الايون الاول (1M) ; رمز الايون الثاني (1M) | Pt

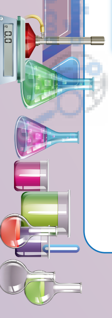
(انود ... جسر ملحي ... كاثود)

مثال: عبر عن تفاعل الخالية التالية كتابة

$Fe^{+2} + Ce^{+4} \longrightarrow Fe^{+3} + Ce^{+3}$

ج:

Pt | Fe^{+2}(1M) ; Fe^{+3}(1M) || Ce^{+4}(1M) ; Ce^{+3}(1M) | Pt



مثال 4 – 6 / عبر عن الخلية كتابة حسب تفاعلها العام ثم اكتب تفاعلات نصفي الخلية.



$$Zn_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

ج: من خلال التفاعل العام يتضح أن الخارصين هو الأنود لأن عدد تأكسده زاد.

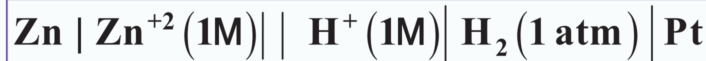


$$Zn^{o}_{(s)} \xrightarrow[\text{انود}]{\text{تأكسد}} Zn^{+2} + 2e^{-}$$

أما الهيدروجين فيمثل قطب الكاثود لأن عدد تأكسده قل (اختزال).



$$2H^{+} + 2e^{-} \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} H_{2(g)}$$



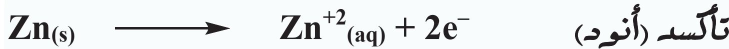
$$Zn \mid Zn^{+2}(1M) \parallel H^{+}(1M) \mid H_2(1\,atm) \mid Pt$$

مثال / حدد تفاعلات التأكسد والاختزال (تفاعلات نصفي الخلية) واكتب التفاعل العام للخلية في الظروف القياسية المعبر عنها كتابةً:



$$Zn \mid Zn^{+2}(1M) \parallel H^{+}(1M) \mid H_2(1\,atm) \mid Pt$$

ج: بما أن الخارصين Zn مكتوب على يسار الخلية لذا فإنه يمثل الأنود.



$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad \text{تأكسد (أنود)}$$



$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2(g)} \qquad \text{اختزال (كاثود)}$$

التفاعل العام للخلية:



$$Zn_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

تمرين 4 – 7: التفاعل العام لخلية كلفانية هو كالآتي:-



$$Cl_{2(g)} + 2Ag_{(s)} \longrightarrow 2Cl^{-}_{(aq)} + 2Ag^{+}_{(aq)}$$

عبر عن الخلية كتابةً عند الظروف القياسية ثم بين تفاعل التأكسد والاختزال ؟

ج:



ترسيب الفلز = يعاني اختزال   يعاني الفلز تأكسد عند الانود

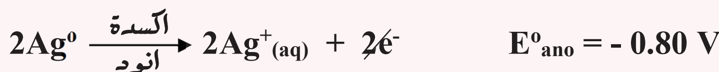
تمرين 4 – 8: هل بإمكان محلول HCl إذابة فلز الفضة الموجود في محلول يحتوي على أيونات الفضة (Ag^{+}) بتركيز (1M) للخلية التالية علماً بأن جهد الاختزال القياسي للفضة: $E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$



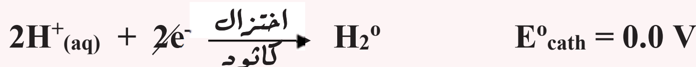
$$Ag \mid Ag^{+}(1M) \parallel H^{+}(1M) \mid H_2(1\,atm) \mid Pt$$

(**معلومة:** يقصد بذوبان الفلز في المحلول هو حدوث التفاعل بشكل تلقائي $E^{o}_{cell} = +$)

ج: من خلال الجهود في السؤال أو من خلال التعبير الفضة هو قطب الانود وتقلب إشارة جهده والهيدروجين كاثود.



$$2Ag^{o} \xrightarrow[\text{انود}]{\text{اكسدة}} 2Ag^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad E^{o}_{ano} = -0.80\ V$$



$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} H_2^{o} \qquad E^{o}_{cath} = 0.0\ V$$

بالجمع



$$2Ag + 2H^{+} \longrightarrow 2Ag^{+} + H_2 \qquad E^{o}_{cell} = -0.80\ V$$



س4 – 28 ك: (وزاري) للخلية الآتية:


انود Al | Al^{+3} (1M) || Cd^{+2} (1M) | Cd كاثود

إذا علمت أن جهد الخلية القياسي يساوي (1.26 V) وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي $E^{o}_{Cd^{+2}/Cd} = -0.40\ V$
احسب جهد الاختزال القياسي للألمنيوم؟

ج:

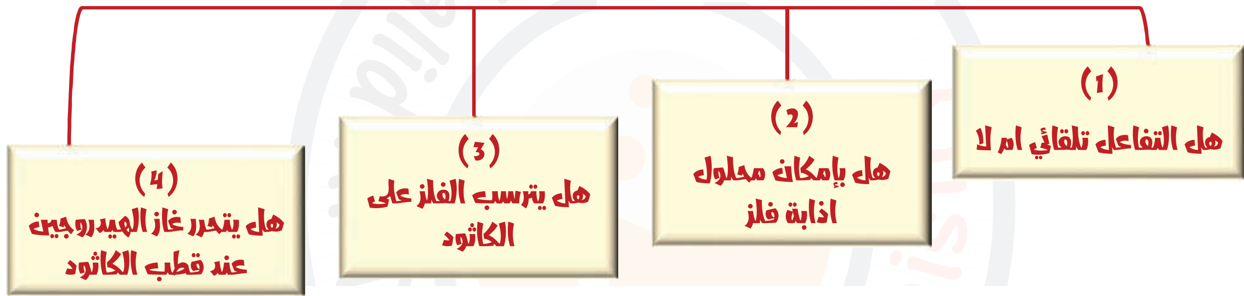
$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{\underset{(Al)}{ano}} + E^{o}_{\underset{(Cd)}{cath}}$$

$$1.26 = E^{o}_{\underset{(Al)}{ano}} - 0.40$$

$$E^{o}_{\underset{(Al)}{ano}} = 1.26 + 0.40 = 1.66\ V$$

$$E^{o}_{\underset{(Al)}{cath}} = -1.66 V$$

متى يتم حساب E^{o}_{cell} (معلومة للطالب)



معلومة للطالب: في أي سؤال عند وجود جهود الاختزال القياسية يتم إيجاد E^{o}_{cell} بغض النظر عن المطلوب مهما كان.

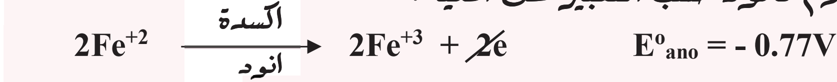
معلومة للطالب: الاكسدة عند الانود تعني ذوبان الفلز والعكس صحيح.
الاختزال عند الكاثود يعني ترسيب الفلز والعكس صحيح.

س4 – 13 ك: هل يجري تفاعل الخلية التالية المعبر عنها أدناه تلقائياً أم لا ؟ إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية:

$E^{o}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = +0.77\ V$, $E^{o}_{Br_2/Br^-} = +1.07\ V$


Pt / Fe^{+2} (1M) ; Fe^{+3} (1M) || Br^- (1M) | Br_2 (1 atm) / Pt

ج: في هذا السؤال الحديد انود والبروم كاثود حسب التعبير عن الخلية.

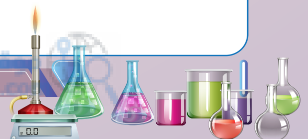

$$2Fe^{+2} \xrightarrow[\text{انود}]{\text{اكسدة}} 2Fe^{+3} + \cancel{2e} \qquad E^{o}_{ano} = -0.77V$$


$$2Br^{-} + \cancel{2e} \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} Br_2 \qquad E^{o}_{cath} = +1.07V$$

بالجمع


$$2Fe^{+2} + 2Br^{-} \longrightarrow 2Fe^{+3} + Br_2 \qquad E^{o}_{cell} = 0.30V$$

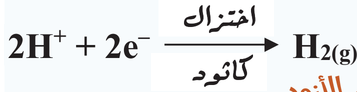




س/ (وزاري) هل يمكن حفظ محلول نترات الكوبلت $Co(NO_3)_2$ في إناء مصنوع من الخارصين أم النحاس؟ مع بيان السبب إذا علمت أن:

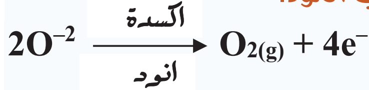
$E^o_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$, $E^o_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34\ V$, $E^o_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$

ملاحظة مهمة: لكي تتحرر الغازات (H_2) التي تكون أيوناتها موجبة الشحنة (H^+) فيجب أن تكون قطب الكاثود (اختزال):

$2H^+ + 2e^-$ 

$H_{2(g)}$

بينما تتحرر الغازات التي تكون أيوناتها سالبة الشحنة عندما تكون قطب الأنود.

$2O^{-2}$ 

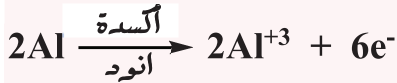
$O_{2(g)} + 4e^-$



س37/ (وزاري) بين أيهما يحرر الهيدروجين (الألمنيوم أم الذهب) عند تفاعلها مع الحوامض المخففة إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية للألمنيوم: $E^o_{Al^{+3}/Al} = -1.66\ V$ وللذهب $E^o_{Au^{+3}/Au} = +1.50\ V$ وماذا؟

ج: الالمنيوم يحرر الهيدروجين.

حسب جهود الاختزال لكي يتحرر غاز H_2 يجب ان يكون قطب الكاثود وهذا يحصل مع Al .

$2Al$ 

$2Al^{+3} + 6e^-$ $\qquad E^o_{anode} = 1.66\ V$

$6H^+ + 6e$ 

$\qquad E^o_{cathode} = 0.0V$

بالجمع 

$2Al + 6H^+ \longrightarrow 2Al^{+3} + 3H_2 \quad E^o_{cell} = 1.66\ V$

يتحرر غاز H_2 عند الكاثود بشكل تلقائي

بينما لا يتحرر H_2 عند ربطه مع الذهب لأنه حسب جهود الاختزال سيكون الانود.



علمتني الكيمياء:
علمتني واقعية الخيال .. فهناك اشياء لا نراها ولكنها موجودة والنتائج والدلائل تثبتها..



العلاقة بين جهد الخلية E_{cell} وطاقة كبس ΔG وثابت الاتزان K_{eq}

أن الخلايا الكلفانية تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية لإنجاز شغل. أن الطاقة الكهربائية (بوحدة الجول J) هي ناتجة من حاصل ضرب جهد الخلية E_{cell} (بوحدة الفولت V) في الشحنة الكهربائية الكلية (بوحدة الكولوم C) المارة خلال الخلية.

الطاقة الكهربائية (J) = E_{cell} (V) × الشحنة الكلية (C)

أي أن حاصل ضرب وحدة الكولوم (C) في وحدة الفولت (V) تساوي وحدة الجول (J).

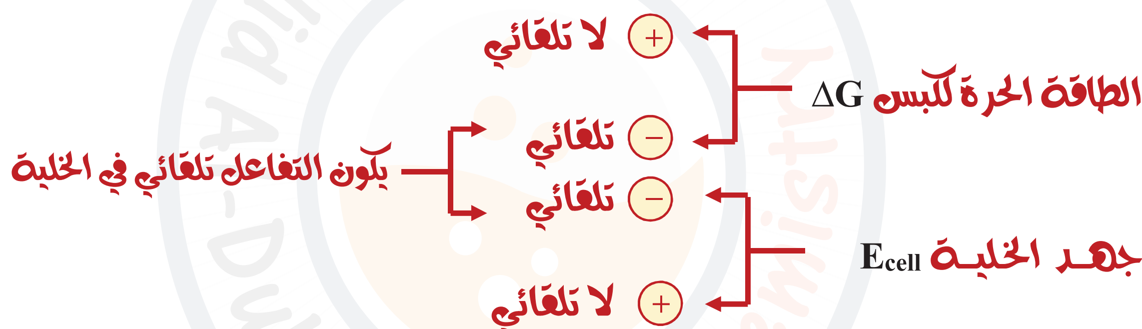
تمثل الشحنة الكلية الفاراداي ويرمز له بالرمز F مضروباً في (n) والفاراداي يساوي:

$$F = NA\ (mol^{-1}) \times e^{-}\ (C)$$

فاراداي = عدد أفوكادرو × شحنة الالكترون

$$F = 6.023 \times 10^{23}\ (mol^{-1}) \times 1.6 \times 10^{-19}\ (C)$$

$F = 96478\ C/mol \simeq 96500\ C/mol$ مقدار ثابت



ملاحظة لكي تكون إشارة ΔG سالبة لابد أن تكون إشارة E_{cell} موجبة. وكلما زادت القيمة الموجبة لجهد الخلية زادت تلقائية التفاعلات عند الأقطاب.

عند 25C° و 1 atm و تركيز الايونات 1M

$$(1)\ \Delta G^{o} = -\ n\ F\ E^{o}_{cell}$$

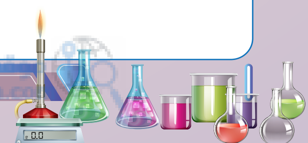
عند 25C° و 1 atm

$$(2)\ E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026(V)}{n} \times \ln Keq$$ حفظ

(n) تمثل عدد مولات الالكترونات المساهمة في عملية التأكسد والاختزال.

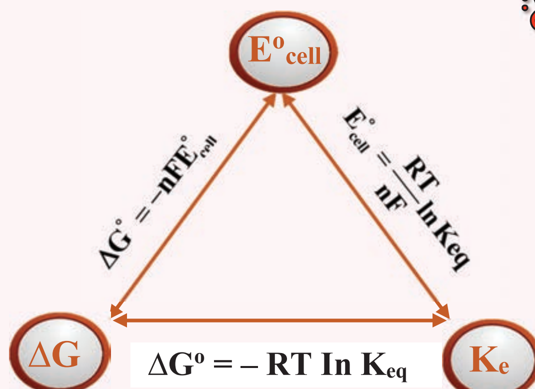
(F) ثابت فراداي = 96500 C/mol





س 4 – 4ك: اكتب العلاقة التي تربط ΔG^o مع K_{eq} و E^o_{cell} وعرف جميع الرموز التي تحتويها؟

ج:



E^o_{cell} : جهد الخلية القياسي.

n : عدد مولات الالكترونات المساهمة في عملية التأكسد والاختزال.

K_{eq} : ثابت الاتزان ، $T = 298K$ ، $R = 8.314$

ΔG^o : الطاقة الحرة القياسية.

F : ثابت فراداي = 96500 C/mol

س 4 – 2ك: احسب ثابت فراداي وبين وحدته ؟

ج:

$F = NA\ (mol^-) \times e^-\ (C)$

$F = 6.023 \times 10^{23}\ (mol^-) \times 1.9 \times 10^{-19}\ C$

$F = 96478\ C/mol$

تقرب قيمة فراداي إلى 96500 في الحسابات الكيميائية.



مثال 4 – 7 / خلية كلفانية قياسية تفاعلها العام:

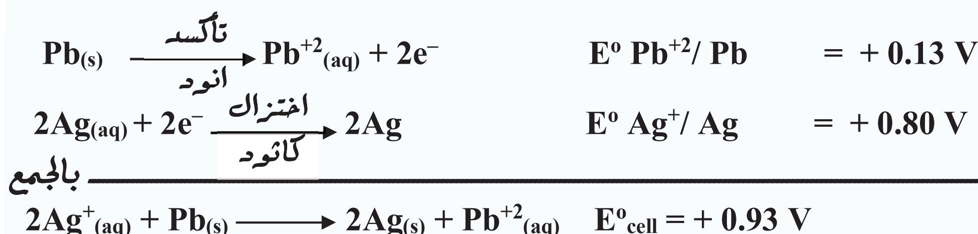
$2Ag^+_{(aq)} + Pb_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Pb^{+2}_{(aq)}$

احسب قيمة ΔG وثابت الاتزان K_{eq} عند درجة حرارة 25C° علماً بأن جهود الاختزال القياسية:

$E^o_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$, $E^o_{Pb^{+2}/Pb} = -0.13\ V$

علماً بأن: $\ln 2.5 \times 10^{31} = 71.5$

ج:



$Pb_{(s)} \xrightarrow[\text{انود}]{\text{تأكسد}} Pb^{+2}_{(aq)} + 2e^-$ $\qquad E^o\ Pb^{+2}/Pb = +0.13\ V$

$2Ag_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} 2Ag$ $\qquad E^o\ Ag^+/Ag = +0.80\ V$

بالجمع

$2Ag^+_{(aq)} + Pb_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Pb^{+2}_{(aq)}$ $\qquad E^o_{cell} = +0.93\ V$

$\Delta G^o = -\ n\ F\ E^o_{cell}$

$\Delta G^o = -\ 2\ (96500\ C/mol)\ (0.93\ V)$

$\Delta G^o = -\ 179490\ J/mol$

لحساب ثابت الاتزان K_{eq} يستخدم القانون التالي:

$E^o_{cell} = \frac{0.026(V)}{2} \ln K_{eq}$ لأن درجة الحرارة تساوي 25C°

$0.93(V) = \frac{0.026(V)}{2} \ln K_{eq}$

$\ln K_{eq} = \frac{0.93(V)}{0.013(V)} \Rightarrow \ln K_{eq} = 71.5 \Rightarrow \ln K_{eq} = \ln 2.5 \times 10^{31}$

$K_{eq} = 2.5 \times 10^{31}$



انتبه! احياناً لا تعطى قيمة ln في السؤال وانما يعطى log فنتبع ما يأتي:

$$\ln x = 2.3 \log x$$

$$\ln 10 = 2.3 \times \log 10 = 2.3 \times 1 = 2.3$$

$$\ln 100 = 2.3 \times \log 100 = 2.3 \times 2 \times \log 10 = 2.3 \times 2 \times 1 = 4.6$$



انتبه ؟!!

اتجاه التفاعل في الظروف القياسية	K_{eq}	E^o_{cell}	ΔG^o
يفضل تكوين النواتج	$K_{eq} > 1$ أمامي	موجبة	سالبة
المتفاعلات تساوي النواتج	$K_{eq} = 1$	صفر	صفر
يفضل تكوين المتفاعلات	$K_{eq} < 1$ خلفي	سالبة	موجبة



تمرين 4 – 9: احسب التغير في طاقة كبس الحرة القياسية ΔG^o لتفاعل الخلية القياسي الآتية عند درجة حرارة $25C^o$



$$3Hg_2^{+2} + 2Cr_{(aq)} \longrightarrow 6Hg_{(L)} + 2Cr^{+3}_{(aq)}$$

إذا علمت إن جهود الاختزال القياسية:

$E^o_{Hg^+/Hg} = +0.85\ V$, $E^o_{Cr^{+3}/Cr} = -0.74\ V$

ج:

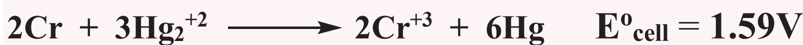


$2Cr \longrightarrow 2Cr^{+3} + 6e^-$ $\quad E^o_{anode} = +0.74\ V$



$3Hg_2^{+2} + 6e \longrightarrow 6Hg$ $\quad E^o_{cathode} = +0.85\ V$

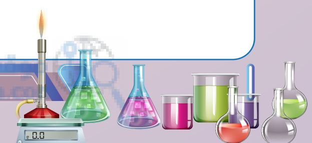
بالجمع



$2Cr + 3Hg_2^{+2} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 6Hg$ $\quad E^o_{cell} = 1.59V$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{cell} = -6 \times 96500 \times 1.59 = -920610\ J/mol$$







تمرين 4 – 10: لتفاعل الخلية القياسي التالي عند درجة حرارة $25C^o$:

$$2Fe^{+3}_{(aq)} + 2I^{-1}_{(aq)} \longrightarrow 2Fe^{+2} + I_{2(g)}$$

إذا علمت إن جهود الاختزال القياسية:

$$E^o_{I_2/I^-} = +0.53\ V \quad , \quad E^o_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = +0.77\ V$$

احسب:

أ) جهد الخلية القياسي E^o_{cell} ؟

ب) طاقة كبس الحرة القياسية ΔG^o ؟

جـ) ثابت الاتزان K_{eq} ؟ علماً بأن: $\ln 1 \times 10^8 = 18.5$

ج: (أ) $0.24\ V$ / (ب) $-46320\ J/mol$ / (جـ) 1×10^8

س 4 – 5 ك: عند الظروف القياسية ($25C^o$ **وضغط** 1atm) أي تفاعل سيجري تلقائياً في محلول مائي يحتوي على الأيونات الآتية: Ce^{+4} , Ce^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} ؟ احسب ΔG^o ؟ و K_{eq} لهذا التفاعل إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية: $E^o_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0.77\ V$, $E^o_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} = +1.61\ V$

علماً بأن $\ln 1.1 \times 10^{14} = 32.3$

ج: 0.84 و -81060 و 1.1×10^{14}





س 4 – 37 ك: احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتي:

$$Sn_{(s)} + Pb^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Sn^{+2}_{(aq)} + Pb_{(s)}$$

علماً بأن جهود الاختزال القياسية:

$E^o_{Pb^{+2}/Pb} = -0.13\ V$, $E^o_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$

ج: 2.16 علماً أن: $\ln 2.16 = 0.77$



اعتماد جهد الخلية على التركيز (معادلة نيرنست)

لقد ركزنا حتى الآن على تفاعلات التأكسد والاختزال التي فيها المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعلات الأقطاب في حالتها القياسية تركيزها (M1) ولكننا نحتاج أيضاً إلى التعامل مع تراكيز تختلف عن (M1) لذا من الضروري إيجاد علاقة تربط جهد الخلية غير القياسي E_{cell} مع تراكيز مكونات الخلية.

لقد تعرفنا في الفصول السابقة على العلاقة التي تربط الطاقة الحرة ΔG مع الطاقة الحرة القياسية ΔG^o

معادلة نيرنست: هي العلاقة التي تربط بين جهد الخلية الغير قياسي (E_{cell}) مع جهد الخلية القياسي (E^o_{cell}) عندما يكون أحد أو جميع المواد المشاركة ذات تركيز لا يساوي (M1) وفي درجات حرارية مختلفة.

ومن خلال العلاقة بين ΔG و E_{cell} القياسية وغير القياسية:

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.026\,V}{n} \ln Q \qquad \text{(حفظ)}$$

$$\Delta G = -\,n\,F\,E_{cell}$$



انتبه ؟!!

س: متى يكون $E_{cell} = E^o_{cell}$ ؟

ج: 1) عندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة بحالتها القياسية (M1) فتصبح قيمة $Q = 1$ أي أن $\ln 1 = 0$ لذا ففي هذه الحالة تكون:

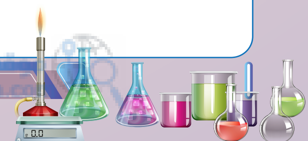
$$E_{cell} = E^o_{cell}$$

2) تمكننا معادلة نيرنست من حساب تراكيز الأيونات في المحاليل لأن المواد في الحالة الصلبة والسائلة مقدارها 1 = لذا لا تعوض في القانون (Q) ومثال ذلك التفاعل التالي:-

$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{+2} + Cu_{(s)}$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026\,V}{n} \ln Q \Rightarrow E_{Cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026\,V}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

3) عندما تكون $E_{cell} = E^o_{cell}$ فأن معادلة نيرنست تصبح كالاتي: $0 = \ln Q$



انتبه! **س: متى نطبق معادلة نيرنست ؟**

ج: 1- اذا وجد في السؤال جهدي الخلية القياسي وغير القياسي (E^{o}_{cell} , E_{cell})

2- اذا وجد في السؤال تركيز احد أو جميع ايونات الأقطاب $\neq$ 1M

3- اذا كان المطلوب حساب تركيز احد ايونات الأقطاب.

4- اذا وجد في السؤال PH (معطى او مطلوب) .

5- اذا وجد في السؤال ∆G الغير قياسية.

6- اذا خفف محلول قطب قياسي.

معلومة (قطب قياسي تركيز ايوناته = 1M) والتخفيف يقلل التركيز.



مثال 4 – 8 / احسب جهد الخلية E_{cell} عند درجة حرارة 25°C للخلية التي تفاعلها العام:



$$2Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)}$$

إذا علمت أن تراكيز الأيونات $[Cu^{+2}] = 0.01M$ و $[Ag^{+}] = 0.01M$ وجهود الاختزال القياسية:

$E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$, $E^{o}_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34\ V$

ج: لحساب جهد الخلية غير القياسي E_{cell} يجب معرفة جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} من خلال جهد والاختزال القياسية:

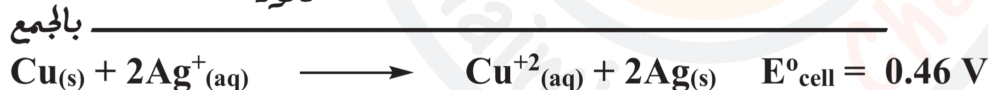


$$Cu_{(s)} \xrightarrow[\text{انود}]{\text{تأكسد}} Cu^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{o}_{anode} = -0.34\ V$$



$$2Ag^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} 2Ag_{(s)} \qquad E^{o}_{cathode} = +0.80\ V$$

بالجمع



$$Cu_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + 2Ag_{(s)} \qquad E^{o}_{cell} = 0.46\ V$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026\,V}{n} \ln \frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

$$E_{Cell} = 0.46V - \frac{0.026\,V}{2} \ln \frac{[0.01]}{[0.01]^{2}}$$

$E_{cell} = 0.46\ V - 0.013\ V \ln 10^{2}$

$E_{cell} = 0.46 - 0.013 \cdot 2 \ln 10 \qquad \ln 10 = 2.3$

$E_{cell} = 0.4\ V$

ملاحظة مهمة جداً

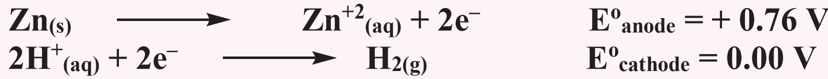
لا نتعامل مع الجهود (جهد قطب ، جهد خلية) ولا نتعامل مع الطاقة الحرة على انهم قياسين الا اذا ذكر ذلك في السؤال.



تمرين 4 – 11: باستخدام الخلية الكلفانية وجد أن E_{cell} للخلية تساوي 0.73 V عند 25C° افترض أن $[Zn^{+2}] = 0.1M$ وضغط غاز H_2 1atm احسب التركيز المولاري لأيونات H^+ إذا علمت أن:

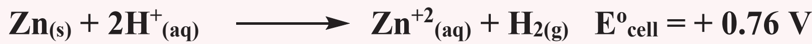
$E^o_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V \quad , \quad \ln 10 = 2.3$

ج: نستخرج E^o_{cell}:



$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = +0.76\ V$$
$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} \qquad E^o_{cathode} = 0.00\ V$$

بالجمع



$$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + H_{2(g)} \qquad E^o_{cell} = +0.76\ V$$

ثم يتم حساب $[H^+]$ باستخدام معادلة نيرنست عند 25C°

$$E_{Cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026\,V}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2}$$

$$0.73 = 0.76\,V - \frac{0.026\,V}{2} \ln \frac{0.1}{[H^+]^2}$$

$$-0.03 = -0.013V \ln \frac{0.1}{[H^+]^2}$$

$$\ln \frac{0.1}{[H^+]^2} = \frac{-0.03}{-0.013} \Rightarrow \ln \frac{0.1}{[H^+]^2} = 2.3$$

$$\ln \frac{0.1}{[H^+]^2} = \ln 10 \Rightarrow \frac{0.1}{[H^+]^2} = 10$$

$[H^+]^2 = 0.01$ بالجذر للطرفين

$[H^+] = 0.1\ M$

تمرين 4 – 12: احسب E^o_{cell} و E_{cell} و ΔG للخلية الآتية:ـ

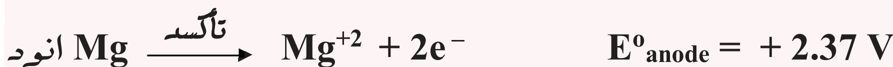


$$Mg\ |\ Mg^{+2}\ (0.05M)\ ||\ Sn^{+2}\ (0.04M)\ |\ Sn$$

إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية:

$E^o_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14V \quad , \quad E^o_{Mg^{+2}/Mg} = -2.37V$

ج:



انود $Mg \xrightarrow{\text{تأكسد}} Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = +2.37\ V$



كاثود $Sn^{+2} + 2e^- \xrightarrow{\text{اختزال}} Sn \qquad E^o_{cathode} = -0.14\ V$

بالجمع



$$Mg_{(s)} + Sn^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Mg^{+2}_{(aq)} + Sn_{(s)} \qquad E^o_{cell} = 2.23\ V$$

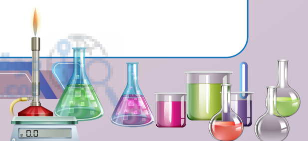
$$E_{Cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026\,V}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$E_{Cell} = 2.23\,V - 0.013 \ln \frac{0.05}{0.04}$$

$E_{cell} = 2.23 - 0.013 \ln 1.25 \qquad \ln 1.25 = 0.22$

$E_{cell} = 2.23 - 0.00286 \Rightarrow E_{cell} = 2.227\ V \Rightarrow \Delta G = -n\,F\,E_{cell}$

$\Delta G = -2 \times 96500\ C/mol \times 2.227\ V \Rightarrow \Delta G = -424600\ J/mol$



س/ اكتب معادلة نيرنست وعرف الرموز التي تحتويها؟

ج:

$$Ecell = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \times \ln Q$$

س4 – 7ك: احسب E^o_{cell} و E_{cell} و ΔG لتفاعلات الخلايا الآتية:



(١) $Mg_{(S)} + Sn^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Mg^{+2}_{(aq)} + Sn_{(s)}$

ln 1.25 = 0.223 , $[Mg^{+2}]$ = 0.05M , $[Sn^{+2}]$ = 0.04M

E^o Mg^{+2} /Mg = – 2.37 V , E^o Sn^{+2} /Sn = – 0.14 V



(٢) $3Zn_{(s)} + 2Cr^{+3}_{(aq)} \longrightarrow 3Zn^{+2} + 2Cr_{(s)}$

$[Zn^{+2}]$ = 0.001M , $[Cr^{+3}]$ = 0.01M

إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية:

E^o Zn^{+2} /Zn = – 0.76 V , E^o Cr^{+3} /Cr = – 0.74 V

ج: – 424600 J/mol ; 2.227 ; 2.23

– 40530 J/mol ; + 0.07 ; 0.02



س4 – 20 ك: لماذا يجب أن يكون جهد الخلية الكلفانية موجباً؟

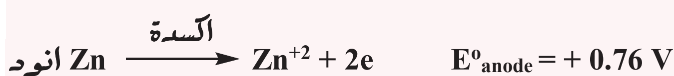
ج: لأن تفاعلاتها تلقائية أي أن إشارة ΔG أو ΔG^o يجب أن تكون سالبة وهذا لا يحصل إلا إذا كانت كل من E_{cell} و E^o_{cell} مقدار موجب حسب العلاقة التالية:

$\Delta G = -nFE_{cell}$

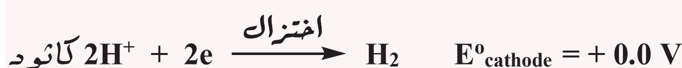
$\Delta G^o = -nFE^o_{cell}$

س4 – 8 ك: (وزاري) احسب E^o_{cell} للخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn / Zn^{+2} و SHE كم سيكون جهد الخلية E_{cell} إذا كان $[Zn^{+2}] = 0.45M$ و $P = 1\ atm$ و $[H^+] = 1.8M$ إذا علمت أن جهد الاختزال القياسي $E^o_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ، $\ln 0.14 = 1.96$

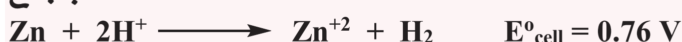
ج:



انود $Zn \xrightarrow{\text{اكسدة}} Zn^{+2} + 2e \qquad E^o_{anode} = +0.76\ V$



كاثود $2H^+ + 2e \xrightarrow{\text{اختزال}} H_2 \qquad E^o_{cathode} = +0.0\ V$



بالجمع

$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{+2} + H_2 \qquad E^o_{cell} = 0.76\ V$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \times \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2}$$

$$E_{cell} = 0.76 - 0.013 \times \ln \frac{0.45}{(1.8)^2} = 0.76 - 0.013 \times \ln \frac{0.45}{3.24}$$

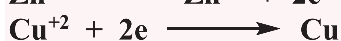
$$E_{cell} = 0.76 - 0.013 \times \ln 0.14 \Rightarrow 0.76 + 0.026 \Rightarrow E_{cell} = 0.79$$

س4 – 22 ك: احسب جهد خلية دانيال إذا علمت أن تركيز كبريتات الخارصين (0.1M) وتركيز كبريتات النحاس (0.01M) في درجة حرارة 25^oC وإن الجهد القياسي للخلية يساوي (1.10V) ؟

ج:



$Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e$



$Cu^{+2} + 2e \longrightarrow Cu$



بالجمع

$Zn + Cu^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Cu \qquad E^o_{cell} = 1.10\ V$

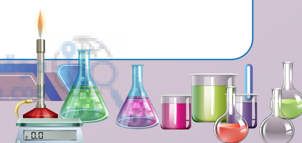
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \times \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$$= 1.10 - \frac{0.026}{n} \times \ln \frac{(0.1)}{(0.01)}$$

$$= 1.10 - 0.013 \times \ln 10$$

$$= 1.10 - 0.013 \times 2.3$$

$$= 1.07\ V$$



س4 – 24 ك: خلية كلفانية تفاعلها العام في درجة حرارة $25C^o$



$$Cu^{+2}_{(aq)}\ (0.01M) + Cd_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Cd^{+2}_{(aq)}\ (0.1M)$$

وجهدها القياسي يساوي (+0.74V) احسب التغير في الطاقة الحرة ΔG ؟

ج: –137030 J/mol

س4 – 25 ك: احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية التالي في درجة $25C^o$



$$Mg \mid Mg^{+2}\ (1M) \mid\mid Br^-\ (0.1M) \mid Br_2\ (1\ atm) \mid Pt$$

إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية:

$E^o_{Br_2/Br^-} = +1.07$, $E^o_{Mg^{+2}/Mg} = -2.37V$

ج:

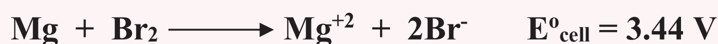


$Mg^o \xrightarrow[\text{انود}]{\text{اكسدة}} Mg^{+2} + 2e$ $\quad E^o_{Mg/Mg^{+2}} = +2.37\,V$



$Br_2^o + 2e \longrightarrow 2Br^-$ $\quad E^o_{Br^-/Br_2} = +1.07\,V$

بالجمع



$Mg + Br_2 \longrightarrow Mg^{+2} + 2Br^-$ $\quad E^o_{cell} = 3.44\ V$

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.026}{2} \times \ln \frac{[Mg^{+2}][Br^-]^2}{1}$$

$$E_{cell} = 3.44 - 0.013 \times \ln \frac{[Mg^{+2}][Br^-]^2}{1}$$

$$E_{cell} = 3.44 - 0.013 \times \ln \frac{1(0.1)^2}{1}$$

$$= 3.44 - 0.013 \times 1n0.01$$

$$= 3.44 - 0.013 \times -4.6$$

$$= 3.44 + 0.0598 \simeq 3.44 + 0.06$$

$$E_{cell} = 3.50\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$= -2 \times 96500 \times 3.5$$

$$= -675500\ J/mol$$



س4 – 27 ك: خلية فولتائية في درجة $25C^o$ تفاعلها العام:-

$$Sn^{+2}_{(aq)} + Ni_{(s)} \longrightarrow Sn_{(s)} + Ni^{+2}_{(aq)}$$

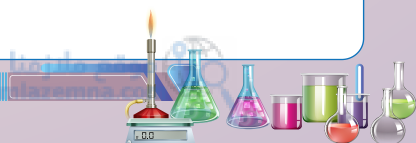
إذا علمت أن جهد الخلية غير القياسي يساوي (+0.17) احسب تركيز أيونات النيكل (Ni^{+2}) علماً بأن قطب القصدير قياسي و

$E^o_{Ni^{+2}/Ni} = -0.25\ V$, $E^o_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$

ملاحظة// عندما يذكر في السؤال كلمة قطب قياسيِ فهذا يعنى أن تركيز هذا القطب (1M).

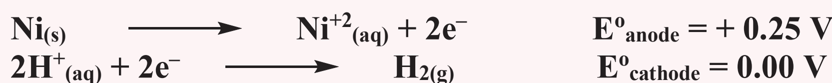
ج: 0.01M





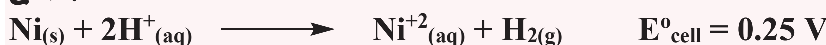
س4 – 29 ك: خلية كلفانية في درجة $25C^o$ أحد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1 atm من غاز الهيدروجين والآخر قطب النيكل تركيز أيوناته فيه 0.01M؟ احسب الأس الهيدروجيني (PH) لمحلول قطب الهيدروجين إذا علمت أن مقدار الطاقة الحرة لتفاعل الخلية 48.25 – KJ/mol وإن جهد الاختزال قطب النيكل القياسي (0.25 – V) ؟

ج: لحساب PH يجب معرفة $[H^+]$



$$Ni_{(s)} \longrightarrow Ni^{+2}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = +0.25\ V$$
$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} \qquad E^o_{cathode} = 0.00\ V$$

بالجمع



$$Ni_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow Ni^{+2}_{(aq)} + H_{2(g)} \qquad E^o_{cell} = 0.25\ V$$

$$\Delta G\ (J) = -48.25 \times 1000 = -48250\ J/mol$$

$$\Delta G = -nFE_{cell} \Rightarrow E_{cell} = \frac{\Delta G}{-nF}$$

$$E_{cell} = \frac{948250}{-2(96500)} = \frac{-48250}{-19300} = E_{cell} = 0.25V$$

$$0 = \ln\frac{0.01}{[H^+]^2} \xleftrightarrow{E_{cell} = E^\circ_{cell}\ \text{عندما تكون}} E_{cell} = E^\circ_{cell}$$

$$\Downarrow$$

$$0 = \ln Q$$

$$1 = \frac{0.01}{[H^+]^2} \Rightarrow [H^+]^2 = 0.01 \Rightarrow [H^+] = 0.1$$

$$PH = -\log[H^+]$$
$$PH = -\log 0.1 \Rightarrow -\log 10^{-1}$$
$$PH = 1 \log 10 \Rightarrow PH = 1$$

س4 – 30 ك: إذا علمت أن جهد الخلية الآتية عند درجة حرارة $25C^o$ يساوي V 0.9992 فولت:



$$Sn \mid Sn^{+2}\ (?M) \mid\mid Ag^+\ (1M) \mid Ag$$

جد تركيز أيونات القصدير (Sn^{+2}) في محلول القطب علماً بأن قطب الفضة في ظروف القياسية وجهود الاختزال القياسية:

$E^o\ Ag^+/Ag = +0.80V\ ,\ \ E^o\ Sn^{+2}/Sn = -0.14V$

ج: 0.01M



س4 – 26 ك: ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة حرارة $25C^o$ علماً بأن:

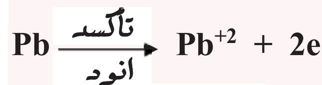
وأن التفاعل العام لهذه الخلية: $K_{eq} = 2.3 \times 10^4$



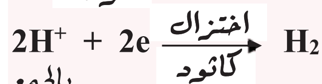
$2H^+_{(aq)}(1M) + Pb_{(s)} \longrightarrow H_{2(g)} + Pb^{+2}\ (0.01M)$

$\ln 2.3 = 0.83$

ج:



$Pb \xrightarrow[\text{انود}]{\text{تأكسد}} Pb^{+2} + 2e$



$2H^+ + 2e \xrightarrow[\text{كاثود}]{\text{اختزال}} H_2$

بالجمع



$Pb + 2H^+ \longrightarrow Pb^{+2} + H_2$

$$E^\circ_{cell} = \frac{0.025}{2} \times \ln K_{eq}$$

$$= 0.013 \times \ln 2.3 \times 10^{+4}$$

$$= 0.013 \times 0.83 + 4 \times \ln 10$$

$$= 0.013 \times (0.83 + 9.2)$$

$$= 0.013 \times 10.04 = 0.13$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{2} \times \ln \frac{[Pb^{+2}]}{[H^+]}$$

$$= 0.13 \times 0.013 \times \ln \frac{0.01}{1}$$

$$= 0.13 \times 0.013 \times -4.6 = 0.189$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

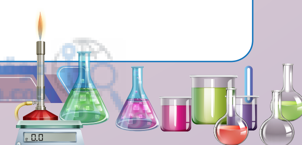
$$= -2 \times 96500 \times 0.0189$$

$$= -936477\ J / mol$$

حكمة كيميائية

لا تقلق اذا استمر حلمك بالتبخر ...

حتما ستجد سطحا تتكثف عليه احلامك يوما ما ...



مسائل نيرنست للقطب الواحد

(في هـذا النوع من المسائل نتعامل مع قطـب الكـاثـود دائماً)

س4 – 21 ك: احسب تركيز أيونات الخارصين في محلول قطب الخارصين إذا كان جهد اختزال قطب الخارصين غير القياسي يساوي (– 0.82 V) وجهد اختزاله القياسي:

$E_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V \quad , \quad \ln 100 = 4.6$

ج:



$$Zn^{+2} + 2e \longrightarrow Zn^{o}$$

$$E_{cath} = E^{\circ}_{cath} - \frac{0.026}{n} \times \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$

$$-0.82 = -0.76 - \frac{0.026}{2} \times \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$

$$-0.82 + 0.76 = -0.013 \times \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$

$$-0.06 = -0.013 \times \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$

$$\ln \frac{1}{[Zn^{+2}]} = \frac{-0.060}{-0.013} \Rightarrow \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]} = 4.6$$

$$\ln \frac{1}{[Zn^{+2}]} = \ln 100$$

$$[Zn^{+2}] = \frac{1}{100} = 0.01$$

مسائل نيرنست للقطب الواحد

اذا وجد في السؤال قطب واحد فقط. فنتعامل معه على انه كاثود (نكتب معادلة اختزاله) ثم نطبق معادلة نيرنست للقطب الواحد:

$$E_{cath} = E^{\circ}_{cath} - \frac{0.026}{n} \times \ln Q$$

س4 – 14 ك: احسب جهد قطب غاز H_2 في 25°C وضغط 1atm إذا علمت أن PH محلوله الالكتروليتي = 1

ج:



$$\text{كاثود}\ 2H^{+} + 2e \xrightarrow{\text{اختزال}} H_2 \qquad E^{o}_{cathode} = 0$$

$$E_{cath} = E^{\circ}_{cath} - \frac{0.026}{n} \times \ln \frac{1}{[H^{+}]^{2}}$$

$$E_{cath} = 0.0 - 0.013 \times \ln \frac{1}{(0.1)^{2}}$$

$$E_{cath} = -0.013 \times \ln 100$$

$$E_{cath} = -0.013 \times 4.6$$

$$E_{cath} = -0.0598\ V$$



س4 – 39ك: خفف محلول قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي بالماء المقطر فانخفض جهد القطب عن جهده القياسي بمقدار 0.0592 فولت احسب تركيز أيونات القطب.

ج:

نفرض ان

$E_{cell} = E^o_{cell} - 0.0592$

تعوض في المعادلة



$$Cu^{+2} + 2e \xrightarrow{\text{اختزال}} Cu \quad \text{كاثود}$$

$$E_{cath} = E^{\circ}_{cath} - \frac{0.026}{n} \times \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$E^{\circ}_{cell} - 0.0592 = E^{\circ}_{cath} - \frac{0.026}{n} \times \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$-0.0592 = -0.013 \times \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$\ln \frac{1}{[Cu^{+2}]} = \frac{-0.0592}{-0.013} \Rightarrow \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]} = 4.6$$

$$\ln \frac{1}{[Cu^{+2}]} = \ln 100 \Rightarrow [Cu^{+2}] = 0.01M$$

س4 – 40ك: إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية لـ $E^o_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76V$ ولـ $E^o_{Ag+/Ag} = 0.8V$ أجب عن ما يأتي:-

1- ماذا تتوقع إذا عملت خلية فولتائية تحتوي على لوحي من الخارصين والفضة في محاليل من الكتروليتاتها تركيز كل منهما 1M، أي من اللوحين تقل كتلته واي منه سوف تزداد كتلته ولماذا؟

2- ما قيمة الطاقة الحرة للخلية الفولتائية المتكونة من قطب الخارصين القياسي وقطب الفضة في محلول من أيونات الفضة تركيزه 0.1M.

ج:

1- حسب جهود الاختزال لوح الخارصين يمثل قطب الانود وتقل كتلته بسبب التأكسد اما لوح الفضة فيمثل قطب الكاثود فيعاني اختزال وتزداد كتلته.

2- نيرنست (واجب) $(\Delta G = -289500\ J/mol)$

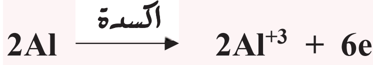


س: مهم جداً: خلية كلفانية في درجة حرارة $25C^o$ كاثودها قطب الهيدروجين وبضغط 1atm وأنودها قطب الألمنيوم تركيز محلول أيوناته 0.008M عبر عنها كتابةً ثم احسب PH لمحلول قطب الهيدروجين في اللحظة التى يتساوى فيها جهدها القياسي وجهدها غير القياسي ؟

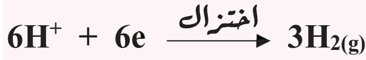
ج:



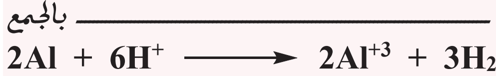
$Al \mid Al^{+3}\,(0.008m) \mid\mid H\,(1M) \mid\mid H_2(1\,atm) \mid Pt$



$$2Al \xrightarrow{\text{اكسدة}} 2Al^{+3} + 6e$$



$$6H^+ + 6e \xrightarrow{\text{اختزال}} 3H_{2(g)}$$



بالجمع

$$2Al + 6H^+ \longrightarrow 2Al^{+3} + 3H_2$$

$$E_{cath} = E^{\circ}_{cath} - \frac{0.026}{6} \times \ln \frac{[Al^{+3}]^2}{[H^+]^6}$$

$$0 = \ln \frac{(0.008)^2}{[H^+]^6} \longleftrightarrow E_{cell} = E^{\circ}_{cell}$$

$$\ln 1 = \ln \frac{[0.008]^2}{[H^+]^6}$$

$[H^+]^6 = [0.008]^2$ بالجذر التربيعي للطرفين

$[H^+]^3 = 0.008$ بالجذر التكعيبي للطرفين

$[H^+] = 0.2\ M$

$PH = -\log[H^+] = -\log 0.2 = -(-0.7) \Rightarrow PH = 0.7$

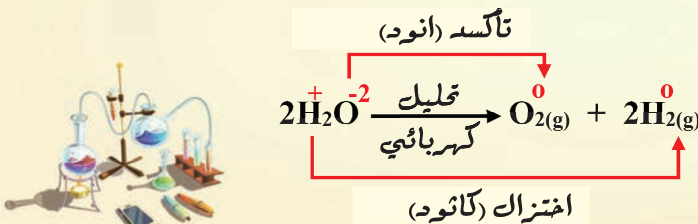
ثانياً // الخلايا الالكتروليتية (Electrolyte cells)

وهي الخلايا المستهلكة للتيار الكهربائي وفيها تتحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية وتجري تفاعلاتها بشكل لا تلقائي $(+ = \Delta G)$ مثل خلايا التحليل الكهربائي وخلايا الطلاء الكهربائي.

التحليل الكهربائي // يعرف بأنه العملية التي يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لجعل تفاعل الخلية الالكتروليتية غير التلقائي يحدث.

ملاحظة مهمة: مفهوم التحليل الكهربائي المقصود به تحويل الايونات الموجودة في محلول الخلية (مركب الكتروليتي) الى عناصر بإثبت صورها عند الأقطاب بفعل الاكسدة والاختزال.

مثال:



$$\overset{+}{2H_2}\overset{-2}{O} \xrightarrow[\text{كهربائي}]{\text{تحليل}} \overset{0}{O_{2(g)}} + \overset{0}{2H_{2(g)}}$$

تأكسد (انود)

اختزال (كاثود)

أ خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

تتكون خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم من أقطاب من الكاربون أو البلاتين مغمورة في منصهر كلوريد الصوديوم الذي يحوي أيونات الصوديوم (Na^+) وأيونات الكلوريد (Cl^-) حرة الانتقال. وعند عملية التحليل الكهربائي فإن أيونات الصوديوم (Na^+) سوف تختزل عند قطب الكاثود إلى فلز الصوديوم ويمثل تفاعل نصف الخلية عند الكاثود كالآتي:-



$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$ اختزال (كاثود)

أما عند قطب الأنود تتأكسد أيونات الكلوريد فقط (Cl^-) إلى ذرة الكلور المتعادلة ويتحرر إلكترون إلى الأنود وبعد ذلك تتحد ذرتان من الكلور وتتحرر على شكل غاز الكلور Cl_2 ويمكن كتابة نصف تفاعل الخلية عند الانود كالآتي:-

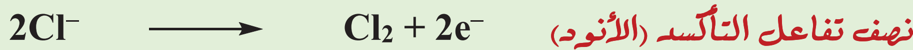


$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

ولموازنة المعادلة نضرب تفاعل الكاثود $2\times$ للحصول على عدد متساوي من الالكترونات على طرفي المعادلة ليتم حذفها وكتابة التفاعل العام للخلية:-



$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$ نصف تفاعل الاختزال (كاثود)



$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ نصف تفاعل التأكسد (الأنود)

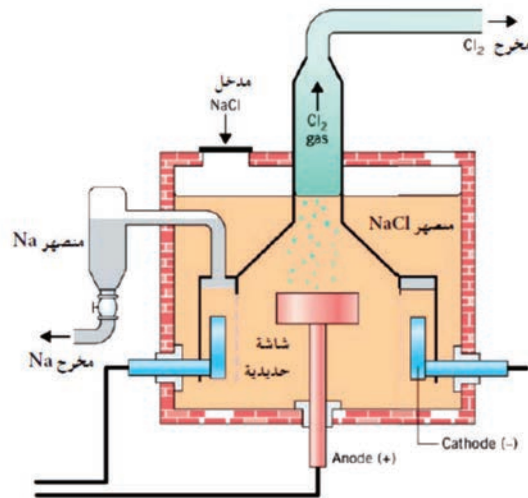
بالجمع

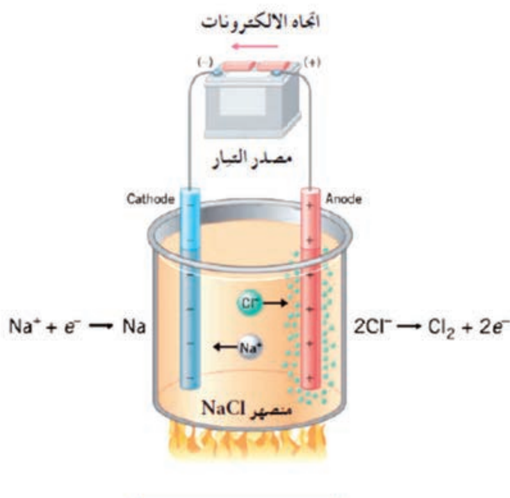


$2Na^+ + 2Cl^- \longrightarrow 2Na + Cl_2$ التفاعل العام للخلية

علل // يجب إبقاء الصوديوم مفصولاً عن غاز الكلور في خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم ؟

ج/ حتى لا يتفاعلا بشكل تلقائي لتكوين NaCl مرة أخرى.





الطلاء الكهربائي: هو عملية تحليل كهربائي يتم فيها طلاء فلز معين بطبقة رقيقة من فلز آخر.

س/ ما الغاية من عملية الطلاء الكهربائي؟ ج: لحماية المعادن من الصدأ والتآكل.

ب خلايا الطلاء الكهربائي

س/ ممَ تكون خلية الطلاء؟

تتكون خلية الطلاء الكهربائي من:

(1) قطب الانود: ويتكون من الفلز المراد الطلاء به مثل الفضة النقية او الذهب النقي.

(2) قطب الكاثود: يتكون من السطح المراد طلائه مثل ملعقة الطعام.

(3) محلول الخلية: الذي يحتوي على أحد أملاح الفلز المراد الطلاء به مثل نترات الفضة $(AgNO_3)$ أو نترات الذهب $[Au(NO_3)_3]$.



س(وزاري)/ علام تعتمد جودة الطلاء الكهربائي؟

ج: تعتمد على عاملين: (1) تكون شدة التيار الكهربائي المستخدم ضعيفة.
(2) تركيز أيونات الفلز المراد الطلاء به قليل.



قوانين فراداي (Faraday Laws)

استطاع العالم الانكليزي فراداي بالتجارب العملية أن يبرهن قوانين التحليل الكهربائي وهذه القوانين هي:

القانون الأول: تتناسب طردياً كتلة أي مادة تترسب على الكاثود أو تذوب من الانود أو تتحرر كغازات عند هذه الأقطاب مع كمية الكهربائية التي تمر خلال الخلية الكهربائية.

القانون الثاني: تتناسب طردياً كتل المواد المختلفة التي تترسب على الكاثود أو تذوب من الانود أو تتحرر كغازات عند هذه الأقطاب باستخدام نفس الكمية من الكهربائية مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة.



س/ ما هي العمليات التي تجري عند الأقطاب في الخلية الالكتروليتية ؟

ج/

(1) العمليات التي تجري عند قطب الكاثود:

أ) تختزل أيونات الفلز إلى ذراته عند الكاثود وتترسب عليه.

ب) تتحرر عند الكاثود الغازات التي تحمل أيوناتها شحنة موجبة في المحلول مثل H_2 وغيره.

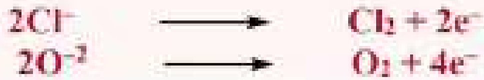


$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$$

(2) العمليات التي تجري عند الانود:

أ) تتأكسد (تذوب) الفلزات في محلول القطب.

ب) تتحرر عند قطب الانود الغازات التي تحمل أيوناتها في المحلول شحنة سالبة مثل غاز الكلور Cl_2 والاوكسجين O_2 .



$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$2O^{-2} \longrightarrow O_2 + 4e^-$$

بعض المصطلحات والوحدات المستخدمة في قوانين فراداي:

(1) التيار الكهربائي يرمز له بالرمز (I) ووحدته الامبير (A) .
(2) الشحنة الكهربائية يرمز لها بالرمز (Q) ووحدتها الكولوم (C) .

انتبه (1) يجب التمييز بين حاصل التفاعل Q وبين كمية الشحنة الكهربائية Q .

الشحنة الكهربائية Q : وهي حاصل ضرب شدة التيار الكهربائي مقاس بالأمبير مضروب في الزمن مقاسا بالثانية.

(2) لحساب الشحنة الكهربائية Q مقاسة بعدد مولات الالكترونات ($mol.e^-$):

$$Q_{(mol.e^-)} = \frac{(I)(t)}{F = 96500} \text{ ....(1)}$$

$$Q = n_{\text{للعنصر}} \cdot ne \text{ ....(2)}$$
(ne تؤخذ من الانصاف)

$$n = \frac{m}{M} \text{ ....(3)}$$

$$\%Q = \frac{Q_{؟}}{Q_T} \times 100\% \text{ ....(4)}$$

عدد الجسيمات (ذرات ، جزيئات) = $NA \times n$ للعنصر ....(5)
عدد الالكترونات = $NA \times Q$

عدد أفوكادرو = 6.023×10^{23}

انتبه احسب عدد $e = Q . NA$ ، احسب عدد مولات ⇐ المطلوب حساب Q

(6) نستخدم قانون الغاز المثالي لإيجاد عدد مولات أو حجم مجهول في ظروف قياسية

ظروف قياسية للغاز

- $PV = nRT$ عند أي ظروف
- $n = \frac{V}{22.4}$ عند STP



انتبه في مسائل فراداي نتعامل مع قطب واحد (عنصر واحد) فقط في المسائل لان كمية الشحنة Q المارة على احد الأقطاب هي نفسها تمر على القطب الاخر.

س 4 – 9 ك: (وزاري) ما الفرق بين الخلية الكلفانية (خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي؟

ج:

الخلية الكلفانية	خلايا التحليل الكهربائي
(1) تستخدم التفاعل الكيميائي للحصول على طاقة كهربائية.	(1) تستخدم الطاقة الكهربائية للحصول على تفاعل كيميائي.
(2) تفاعلاتها تلقائية $\Delta G = -$	(2) تفاعلاتها لا تلقائية $\Delta G = +$
(3) يستخدم فيها جسر ملحي.	(3) لا يستخدم فيها جسر ملحي.
(4) تنتقل الالكترونات المتحررة من الذرات إلى الأيونات عبر سلك موصل خارجي بينما تنتقل الأيونات بين المحلولين عبر الجسر الملحي.	(4) تنتقل فيها الالكترونات من مصدر الجهد الخارجي (البطارية) بواسطة الأيونات الموجبة والسالبة الموجودة في المحلول الالكتروليتي أو المواد المنصهرة.
(5) مثالها خلية دانيال وبطاريات الأجهزة الكهربائية وبطارية تشغيل السيارات.	(5) مثالها خلايا الطلاء الكهربائي أو خلايا تنقية الفلزات.

ما افتخر العلماء بكثرة العقاقير ولكن بجودة التدبير، فعليك بالرفق والتأني وترك العجلة.



مثال 4 – 9/ لتفاعل نصف الخلية الآتي:-



$$Mg^{+2}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(s)}$$

احسب عدد غرامات المغنيسيوم (Mg) التي يمكن إنتاجها من فلز المغنيسيوم عند إمرار تيار شدته (25A) لفترة ساعة واحدة (1hr) علماً أن الكتلة الذرية للمغنيسيوم تساوي (24) وما هي عدد ذرات Mg المترسبة عند الكاثود تحت نفس الظروف ؟

ج: أولاً نحول الزمن من الساعة إلى الثانية (الساعة الواحدة = 3600s)

$t_{(s)} = 3600(s)$

$$Q_{(mole.e^-)} = \frac{I(A) \times t(S)}{96500(C.mol)} = \frac{25(A) \times 3600(S)}{96500(C.mol)} \quad \frac{n(Mg)}{\text{عدد } e^-}$$

$Q = 0.9\ (mol.e^-)$

$$Q = n_{(Mg)} \times ne \Rightarrow n_{(Mg)} = \frac{Q}{ne} = \frac{0.9}{2} \Rightarrow n_{(Mg)} = 0.45mol$$

$m\ (Mg) = n\ (mol) \times M\ g/mol$

$= 0.45\ (mol) \times 24\ g/mol$

$m\ (Mg) = 10.8g$ (عدد غرامات المغنيسيوم)

(Mg) عدد ذرات $= n\ (mol) \times NA$

$= 0.45 \times 6.023 \times 10^{23}$

$= 2.7 \times 10^{23}$ (ذرة)



تمرين 4 – 13: ما هي شدة التيار الكهربائي الذي يجب إمراره في محلول كلوريد الذهب ($AuCl_3$) لمدة 200s ليرسب (3g) من الذهب عند الكاثود علماً بأن الكتلة الذرية للذهب هي 197 .

ج: عند الكاثود الذهب يعاني اختزال:



$$Au^{+3}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Au_{(s)}$$

$$n_{(Au)} = \frac{mg}{Mg/mol}$$

$$n_{(Au)} = \frac{3g}{197\,g/mol} = 0.015$$

$Q = n_{(Au)} \times n.e$

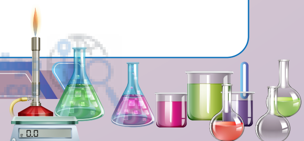
$Q = 0.015\ (mol) \times 3$

$Q = 0.045\ (mol.\ e^-)$

$$Q = \frac{I_{(A)} \times t_{(S)}}{96500\,(C/mol)}$$

$$0.045(mol.e^-) = \frac{I \times 200}{9500}$$

$$I_{(A)} = \frac{0.045 \times 96500}{200} \Rightarrow I = 21.7(A)$$



تمرين 4 – 14: (وزاري) محلول كبريتات النحاس ($CuSO_4$) تركيزه 0.2 M وحجمه 600 mL أمرر فيه تيار كهربائي شدته 96.5 A احسب الزمن اللازم لكي يتبقى 0.03mol من أيونات النحاس ؟

ج: أولاً: نحول الحجم إلى اللتر.

$$V_{(L)} = \frac{600}{1000} = 0.6L$$

ثانياً: نوجد عدد المولات الكلية للمحلول:

$n_{T(محلول)} = M \times V = 0.2\ mol/L \times 0.6L$

$n_{(T)} = 0.12\ mol$

نوجد عدد المولات التي تجري عليها التحليل الكهربائي:

$n\ (mol)_{المستهلكة} = n_{(T)} - n_{(متبقي)}$

$n\ (mol) = 0.12\ mol - 0.03\ mol$

$n\ (mol) = 0.09\ mol$ عدد مولات المستهلكة

أن التفاعل هو اختزال أيونات النحاس إلى فلز النحاس على الكاثود:-



$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$

$Q = n \times n.e$

$Q = 0.09 \times 2 = 0.18\ (mol.e^-)$

$$Q = \frac{I.t}{96500} \Rightarrow t = \frac{Q \times 96500}{I}$$

$$t = \frac{0.18 \times 96500}{96.5}$$

$t = 180\,(s)$

س 4 – 10 ك: أحد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء:-



$2H_2O_{(L)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$

فإذا تم جمع 0.08L من O_2 عند درجة حرارة 25C° وضغط (755 mm.Hg) فاحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول (معلومة 1 atm = 760 mm.Hg)

ج: نحول الضغط إلى وحدة atm

$$P_{(atm)} = \frac{755}{760} = 0.99\,(atm) \simeq 1\,atm$$

نوجد عدد مولات O_2 من خلال قانون الغاز المثالي:

$PV = n\,RT$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1atm \times 0.08}{0.082 \times 298} = \frac{1}{298} \Rightarrow n_{O_2} = 0.003\,mol$$



$2H_2O_{(L)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$

$Q = n \times n.e$

$Q = 0.003 \times 4 = 0.012\ mol.e^-$



س 4 – 11ك: يسري تيار كهربائي لفترة (3.75hr) خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي تحتوي الأولى محلول $AgNO_3$ في حين تحتوي الثانية على محلول $CuCl_2$ وخلال هذا الزمن ترسب (2g) من الفضة في الخلية الأولى (الكتلة الذرية للفضة = 108 والنحاس = 63.5)

أ) كم عدد غرامات النحاس التي ستترسب في الخلية الثانية ؟

ب) ما قيمة التيار الساري بالامبير؟

ج: (أ) (1) من الخلية الأولى: يتم إيجاد عدد مولات الفضة وكالآتي:-

$$n_{(Ag)} = \frac{mg}{Mg/mol} = \frac{2(g)}{108g/mol} = 0.02\,mol$$

$Ag^{+} + 1e^{-}$  $Ag_{(s)}$

(2) يتم إيجاد Q باستخدام القانون:

$Q = n \cdot ne = 0.02 \times 1 \quad \Rightarrow \quad Q = 0.02\ (mol.e^{-})$

نلاحظ أن: Q هي نفسها المارة في محلولي الخليتين لأن الربط على التوالي.

(3) يتم إيجاد عدد مولات النحاس في الخلية الثانية باستخدام Q .

$Cu^{+2} + \underline{2e^{-}}$  $Cu_{(s)}$

$Q = n \times n.e$

$$n_{(Cu)} = \frac{0.02(mol.e^{-})}{2mol.e^{-}} = 0.01\,mol$$

$m_{(Cu)}(g) = n \times M$

$= 0.01 \times 63.5 = 0.64\ g$

$t_{(s)} = 3.75 \times 3600$

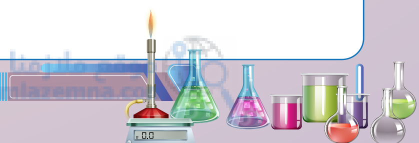
$t_{(s)} = 13500(s)$

$$Q(mol.e^{-}) = \frac{I \times t}{96500} \Rightarrow I = \frac{Q \times 96500}{t}$$

$$I = \frac{0.02 \times 96500}{13500} = \frac{1930}{13500}$$

$I = 0.14(A)$





س 4 – 31 ك: (وزاري) أمرر تيار كهربائي شدته (10 A) خلال 965(S) في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما هو وزن النحاس وعدد ذراته علماً بأن الكتلة الذرية للنحاس = 63 ؟

ج: $n_{Cu} = 0.05$ mol , 0.3×10^{23} / 3.15 g





س 4 – 32 ك: يترسب 0.648 g من أحد الفلزات أحادية التكافؤ على الكاثود عند إمرار تيار كهربائي شدته (3A) لمدة 13S , 3 min في محلول أحد الأملاح لذلك الفلز احسب الكتلة الذرية للفلز المترسب؟

ج: ترسيب الفلز يعني اختزال عند الكاثود.

$t = 3 \times 60 + 13 = 196$ sec



$M^{+} + e \longrightarrow M^{o}$

$$Q = \frac{I \times t}{F} = \frac{3 \times 193}{96500} = \frac{579}{96500} = 0.006\,mol.e$$

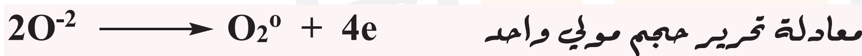
$$n_M = \frac{Q}{n.e} = \frac{0.006}{1} = 0.006\,mol$$

$$n_M = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{n} = \frac{0.648\,g}{0.006} = 108\,g/mol$$



س 4 – 33 ك: احسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الأوكسجين في STP (معلومة: الحجم المولي لأي غاز عند STP يساوي 22.4L) ؟

ج:



$2O^{-2} \longrightarrow O_2^{o} + 4e$ معادلة تحرير حجم مولي واحد

$$n_{O_2} = \frac{V}{22.4}$$

$$n_{O_2} = \frac{2(22.4)}{22.4} = 2\,mol$$

$$Q = n_{O_2} . ne \Rightarrow Q = 2 \times 4 = 8\,mol.e$$

عدد e = NA . Q

$= 6.025 \times 10^{23} \times 8$

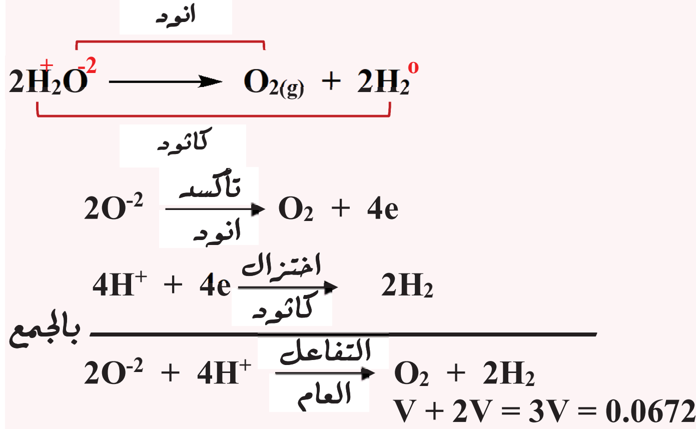
$= 48.16 \times 10^{23}$ الكترون





س 4 – 38 ك: في خلية تحليل الماء كهربائياً في STP تم إمرار تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانية، فتحرر غازي الهيدروجين والأوكسجين عند قطبي الخلية، وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يساوي 0.0672 L اكتب معادلتي نصفي الخلية والتفاعل العام لها، ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار.

ج:



$V + 2V = 3V = 0.0672$

O_2 حجم غاز $V = \dfrac{0.0672}{3} = 0.0224\,L$ ، H_2 حجم غاز $2V = 2(0.0224) = 0.0448\,L$

$n_{O_2} = \dfrac{V}{22.4} = \dfrac{0.0224}{224000} = 0.001$

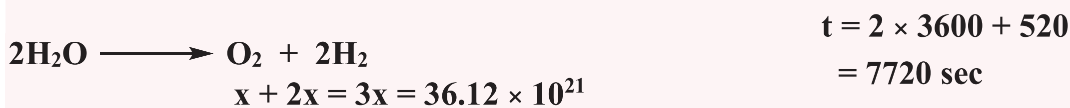
$Q = n_{O_2}.ne = 0.001 \times 4 = 0.004$

$I = \dfrac{Q.F}{t} = \dfrac{0.004 \times 96500}{193} = 2A$

س 4 – 34 ك: احسب شدة التيار اللازم امراره لمدة 2hr و 520S في خلية تحليل الماء كهربائياً لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والاوكسجين على قطبي الخلية؟ **وزاري**

ج:

$t = 2 \times 3600 + 520$
$= 7720\ sec$



$2H_2O \longrightarrow O_2 + 2H_2$

$x + 2x = 3x = 36.12 \times 10^{21}$

$x = \dfrac{36.12 \times 10^{21}}{3}$

O_2 عدد جزيئات $x = 12.04 \times 10^{21}$

$NA \times n_{O_2} = O_2$ عدد جزيئات

$6.023 \times 10^{23} \times n_{O_2} = 12.04 \times 10^{21}$

$n_{O_2} = \dfrac{12.04 \times 10^{21}}{6.023 \times 10^{23}}$

$n_{O_2} = 2 \times 10^{-2} = 0.02\,mol$

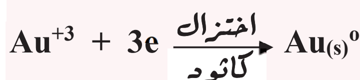
$Q = n_{O_2} \times n.e^{-} = 0.02 \times 4 = 0.8\,mol.e^{-}$

$I = \dfrac{Q.f}{t} = \dfrac{0.08 \times 96500}{7720} = 1A$



س4 – 35 ك: مهم أراد أحد الصاغة طلاء خاتم بالذهب فأمرر تيار كهربائي شدته (10A) في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على أحد أملاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، لوحظ أنه خلال 9.65S أن 75% من الكهربائية قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب ؟ الكتلة الذرية للذهب = 197؟

ج:

$Au^{+3} + 3e$  $Au_{(s)}^{o}$

$$Q_T = \frac{I.t}{F} = \frac{10\times 9.65}{96500} = 0.001\,mol.e$$

$$\%Q = \frac{Q_T}{Q_م}\times 100\% \Rightarrow \%75 = \frac{0.001}{Q_م}\times 100\%$$

$$Q_م = 75\times 10^{-5}$$

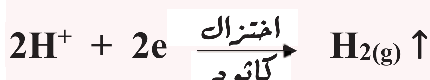
$$n_{Au} = \frac{Q_م}{n.e} = \frac{75\times 10^{-5}}{3} = 25\times 10^{-5}$$

$$m_{Au} = m\times M$$

$$= 25\times 10^{-5}\times 197 = 0.05$$

س 4 – 36 ك: (وزاري) عند إمرار ($0.2\ mol.e^{-}$) في محلول كبريتات النحاس وبعد ترسيب جميع النحاس تحرر 0.448L من الهيدروجين في STP احسب كتلة النحاس المترسبة ؟ الكتل الذرية للنحاس = 63؟

ج:

$2H^{+} + 2e$  $H_{2(g)}\uparrow$

$$n_{H_2} = \frac{V}{22.4} = \frac{0.448}{22.4} = 0.02\,mol$$

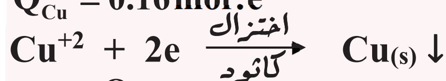
$$Q_{H_2} = n_{H_2}\times ne$$

$$Q_{H_2} = 0.02\times 2 = 0.04\,mol.e$$

$$Q_{Cu} = Q_T - Q_{H_2}$$

$$Q_{Cu} = 0.2 - 0.04$$

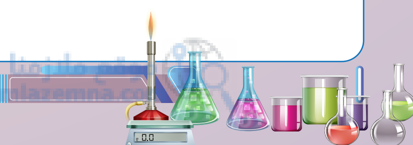
$$Q_{Cu} = 0.16\,mol.e$$

$Cu^{+2} + 2e$  $Cu_{(s)}\downarrow$

$$n_{Cu} = \frac{Q_{Cu}}{n}$$

$$n_{Cu} = \frac{0.16}{2} = 0.08$$

$$m_{Cu} = n.M \Rightarrow m_{Cu} = 0.08\times 63 = 5.04\,g$$





س 4 – 18 ك: ما هو التيار بالامبير (A) اللازم لترسيب 5g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح الذهب حالة التأكسد للذهب فيه (3+) ؟ علماً أن الكتلة الذرية لـ Au = 197

ج: 2A



البطاريات (النظائد) وخلايا الوقود

تسمى الخلايا الكلفانية بالبطاريات وتقسم إلى نوعين:

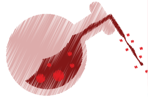
(أ) **بطاريات أولية**: وهي البطاريات التي لا يمكن إعادة شحنها مثل الخلية الجافة.

(ب) **بطاريات ثانوية**: وهي البطاريات التي يمكن إعادة شحنها مثل بطارية الخزن الرصاصية.

س/71 مم تكون البطارية ؟

ج: تتكون من تجميع عدد من الخلايا الكلفانية تربط على التوالي ويكون جهد تأكسدها مساوي لمجموع جهود الخلايا المتكونة منها ؟

أنواع البطاريات الكلفانية



(1) **بطارية الخزن الرصاصية**: تستعمل هذه البطارية في تشغيل السيارة وكثير من المعدات الصناعية تتكون كل خلية من قطبين أحدهما مصنوع من الرصاص يمثل الانود والآخر مصنوع من اوكسيد الرصاص يمثل الكاثود والقطبين مغمورين في محلول الكتروليتي (حامض الكبريتي) الذي تتراوح كثافته عند شحن البطارية (من 1.2 g/mL إلى 1.3 g/mL) وهذه البطارية هي مجموعة من ثلاث أو ست خلايا تعمل كخلية كلفانية جهدها 6V أو 12V على التوالي.

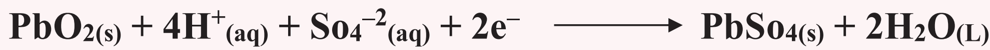
س/72 ما هي التفاعلات التي تحدث عند أقطاب بطارية الخزن الرصاصية ؟

ج: (أ) التفاعل عند قطب الانود:-



$$Pb_{(s)} + So_4^{-2}{}_{(aq)} \xrightarrow{\text{تأكسد}} PbSo_{4(s)} + 2e^-$$

(ب) التفاعل عند الكاثود:-



$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + So_4^{-2}{}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow PbSo_{4(s)} + 2H_2O_{(L)}$$

بالجمع

التفاعل العام للخلية هو:-



$$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(L)} \longrightarrow 2PbSo_{4(s)} + 2H_2O_{(L)}$$

عمل بطارية الخزن الرصاصية

عند استمرار عمل البطارية تترسب كبريتات الرصاص بشكل مسحوق أبيض على القطبين كما ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متأين فتزداد كمية الماء مما يؤدي إلى انخفاض كثافة محلول الحامض. وما أن تنطلق السيارة حتى تنعكس تفاعلات نصفي الخلية تحت تأثير الفولتية التي ينتجها المولد (الداينمو) ويعاد إنتاج H_2SO_4 و PbO_2 و Pb .

س/73 كيف يمكن إعادة شحن البطارية ؟

ج: يمكن إعادة شحنها بإمرار تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب $PbSO_4$ من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه (كثافته).



س 4 – 19 ك: (وزاري) مما يتكون انود وكاثود البطارية الجافة ؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام وأهم مميزاتها ؟

ج: الخلية الجافة (خارصين – كاربون): وهي عبارة عن وعاء خارصين يعمل كأنود مملوء بمعجون رطب من MnO_2 وكاربون (كرافيت) وكلوريد الامونيوم NH_4Cl حيث تتأكسد ذرات الخارصين عند الأنود:-



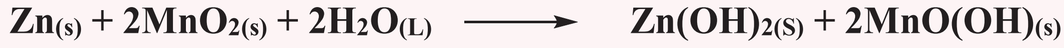
$$Zn_{(s)} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2e^-$$

وتنتقل الالكترونات داخل الخلية بواسطة الكاربون وهو الكاثود حيث يختزل MnO_2 بوجود الماء حسب التفاعل التالي:-



$$2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(L)} + 2e^- \longrightarrow 2MnO(OH)_{(s)} + 2OH^-_{(aq)}$$

والتفاعل العام للخلية هو:- ــــــــــــــــــــــــــ بالجمع



$$Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(L)} \longrightarrow Zn(OH)_{2(S)} + 2MnO(OH)_{(s)}$$

مواصفاتها:

(1) تعطي جهداً مقداره 1.48V .

(2) غير قابلة للشحن.

(3) تستخدم في أجهزة الراديو والحاسوب وغيرها.

س/75 لماذا يزداد جهد خلية الخزن الرصاصية عند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود وعند خفض تركيز محلول قطب الأنود ؟

ج: عند خفض تركيز محلول قطب الانود يقل جهد الاختزال (يزداد التأكسد) وعند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود يزداد جهد اختزاله فيزداد فرق الجهد بين القطبين وبالتالي يزداد جهد الخلية E_{cell} وذلك لكون قطبي الانود والكاثود.





4 قوانين الفصل الرابع

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

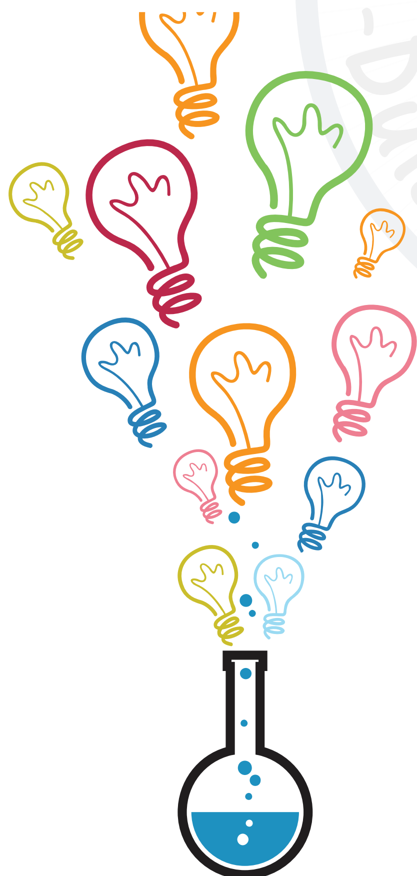
$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$E_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026(V)}{n} \ln K_{eq}$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026(V)}{n} \ln Q$$



$$\%Q = \frac{Q \text{ المستهلك}}{Q_T}$$

$$Q = \frac{I.t}{F}$$

$$n(g)n \times M(g/mol)$$

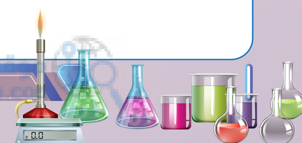
$$Q = n.e^{-}$$

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{Q}{e}$$

NA × n = عدد الجسيمات
NA × Q = عدد e^{-}





الفصل الخامس







الكيمياء التناسقية





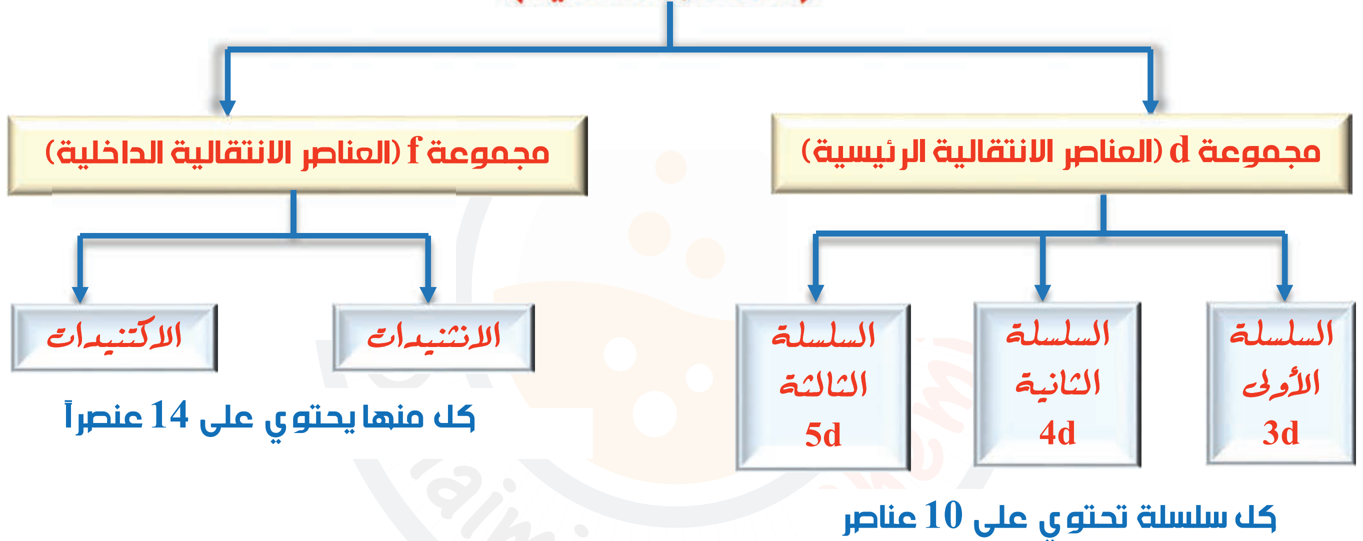
الكيمياء التناسقية:

هي جزء من الكيمياء اللاعضوية يهتم بدراسة المركبات التناسقية التي تحتوي الأواصر التناسقية.

لقد درست في المراحل السابقة أن الآصرة التناسقية تنشأ بين ذرتين أحدهما يمتلك مزدوج الكتروني حر (الذرة المانحة) والأخرى تمتلك اوربتال فارغ في غلافها الخارجي (الذرة المستقبلة) ويشار إلى الآصرة التناسقية بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة المستقبلة للمزدوج.

وكذلك فأن أساس تكوين المركبات التناسقية هي العناصر الانتقالية التي تقع بين الزمرتين الثانية IIA والزمرة الثالثة IIIA في الجدول الدوري.

العناصر الانتقالية: هي العناصر التي يحتوي ترتيبها الالكتروني على غلاف d أو f مملوء جزئياً بالإلكترونات في حالتها الحرة أو في أحد مركباتها.



س5 – 1 ك/ ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر الممثلة ؟

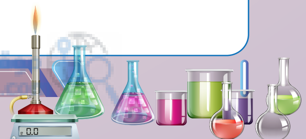
ج: 1) لها حالات تأكسد متعددة. 2) لها خواص مغناطيسية.
3) مركباتها ملونة. 4) تميل إلى تكوين مركبات تناسقية.

س/ ما أهمية المركبات التناسقية ؟

ج: 1) تدخل في الصناعة والطب.
2) تدخل في تركيب الكلوروفيل وفيتامين B_{12} وهيموكلوبين الدم.

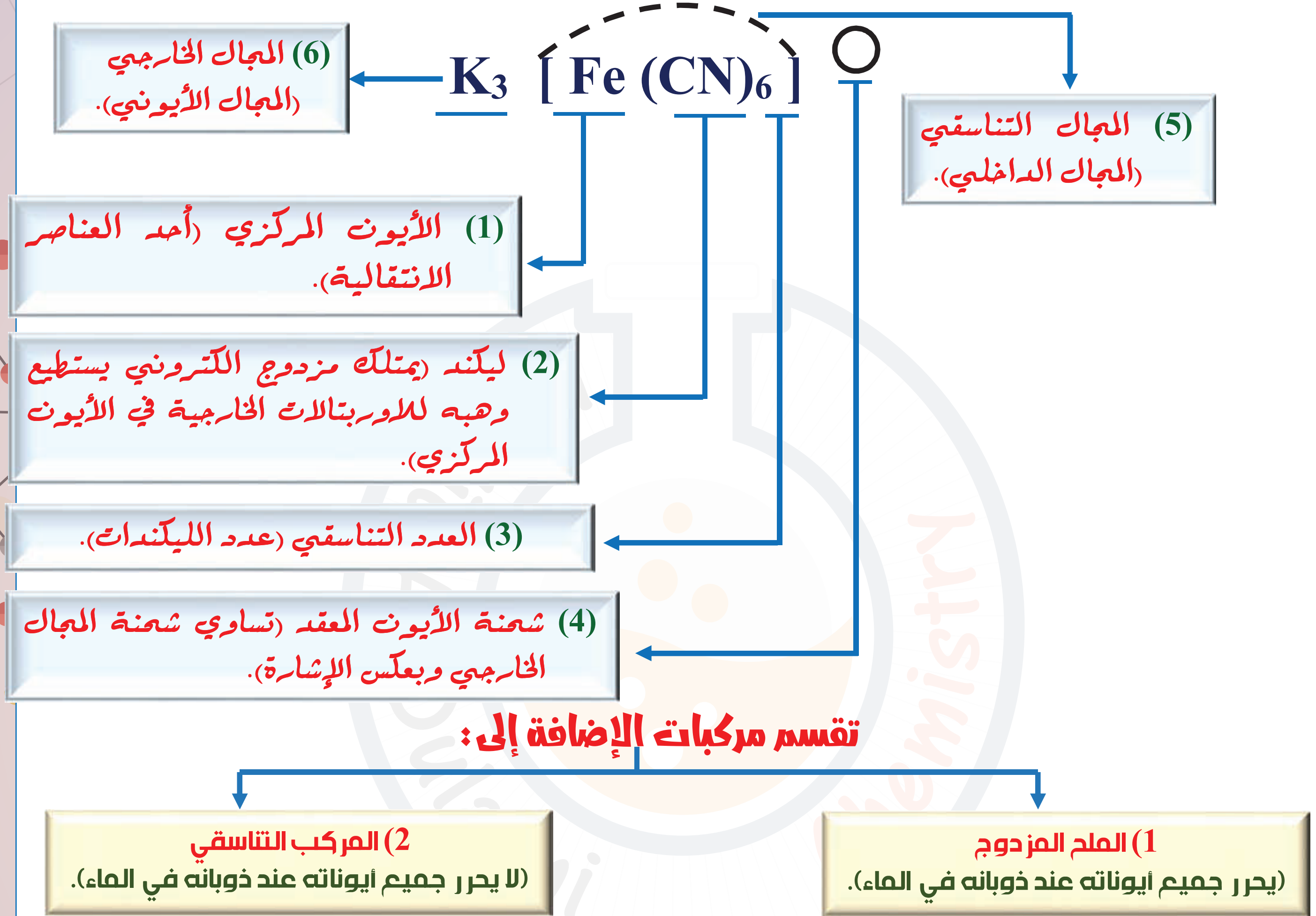
س/ ما المقصود بمركبات الإضافة (عرف مركب الإضافة) ؟

ج: مركب الإضافة هو مركب جديد ينتج من مزج مركبين مستقرين بنسب مولية بسيطة بحيث يكون مركب الإضافة يحتوي على نفس عدد ذرات المركب المستقر.



سؤال توضيحي مم يتكون المعقد التناسقي ؟

ج: يتكون من أيون بسيط (موجب أو سالب) وأيون معقد (موجب أو سالب) وكما في المثال التالي:



مركب إضافة ← مركب + مركب (يحتوي على عنصر انتقالي)

ملح مزدوج	مركب تناسقي
1- ينتج من مزج ملحين مستقرين بنسبة مولية 1:1 احدهما يحتوي على عنصر انتقالي.	1- ينتج من مزج مركبين احدهما ملح يحتوي على عنصر انتقالي بنسبة مولية 1:<1
2- يحرر جميع ايوناته بما فيها العنصر الانتقالي.	2- لا يحرر جميع ايوناته يبقى العنصر الانتقالي داخل الاقواس التناسقية.
3- مثل $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	3- مثل $K_3[Fe(CN)_6]$

ملاحظة// يكتب دائماً الأيون السالب على اليمين (أيون بسيط أو معقد). والأيون الموجب يكتب على يسار المركب (أيون بسيط أو معقد).

س5 – 2 ك/ ما الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة؟

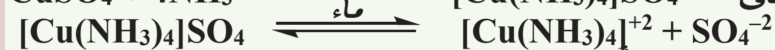
ج: 1) **الملح المزدوج** (Double Salt) : هو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء كافة الأيونات المكونة له. ومثال ذلك ملح مور.


$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \longrightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (ملح مور المائي)


$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\text{ماء}} Fe^{+2} + 2SO_4^{-2} + 2NH_4^{+}$

2) **المركب التناسقي** (Coordination Compound): هو مركب إضافة مستقر لا يعطى كافة الأيونات المكونة له عند إذابته بالماء. ومثال ذلك:


$CuSO_4 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]SO_4$ مركب تناسقي


$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \overset{\text{ماء}}{\rightleftharpoons} [Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$

نلاحظ عند إذابة المعقد التناسقي $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ بالماء فأنه لا يحرر الأيونات المكونة له ولكنه يعطي كشف لأيون الكبريتات SO_4^{-2} فقط.

مثال5 – 1/ لماذا يُصنف المركب $Fe(NH_4)_2.(SO_4)_2$ كملح مزدوج بينما يُصنف المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ مركب تناسقي.

ج: المركب الأول يتكون من مزج محلولي كبريتات الحديدوز وكبريتات الامونيوم.


$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 \xrightarrow{\text{ماء}} FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$

والمركب الناتج هو ملح مور خالي من الماء. وعند ذوبانه يعطي أيونات Fe^{+2} و NH_4^{+} و SO_4^{-2} ويتم التأكد من وجودها باستخدام طرق الكشف المعروفة.

أما عند إذابة $K_3[Fe(CN)_6]$ في الماء نلاحظ اختفاء أيون Fe^{+3} ضمن الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{-3}$ وبالتالي فأن المحلول المعقد يعطي كشف لأيون K^{+} فقط.

س5 – 3 ك/ عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية 1:1 فإن المحلول الناتج يعطي كشفاً لأيون Fe^{+2} بينما عند مزج محلول CuSO4 مع محلول الأمونيا بنسبة مولية 4:1 فإن المحلول الناتج لا يعطِ كشفاً لأيون Cu^{+2} وضح ذلك ؟

ج:


$FeSO_4 + (NH_4)2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$

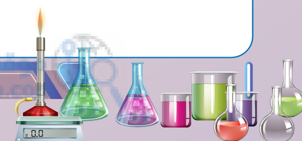
ملح مور

عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)SO_4$ بنسبة مولية 1:1 يكون الناتج هو ملح مور الذي يعطي (جميع) أيوناته عند ذوبانه في الماء (Fe^{+2} , SO_4^{-2} , NH_4^{+}).

بينما عند مزج $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية 4:1 (فالمركب الناتج تناسقي) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ لذا لا يظهر ايون Cu^{+2} ذائب في الماء بسبب وجود الاواصر التناسقية.

فعند إذابة الناتج في الماء فإنه لا يعطي الأيونات التي تكون منها بل يعطي فقط أيون SO_4^{-2} لأن أيون Cu^{+2} يكون ضمن المعقد التناسقي كما في المعادلة أدناه:


$CuSO_4.4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$



ملاحظات مهمة:

1- كل عنصر أو مركب يحمل شحنة (موجبة أو سالبة) يسمى أيون.

رمز الأيون	اسم الأيون
K^+	أيون البوتاسيوم
H^+	أيون الهيدروجين (بروتون)
O^{-2}	أيون الأوكسجين
OH^-	أيون الهيدروكسيد
NH_4^+	أيون الأمونيوم

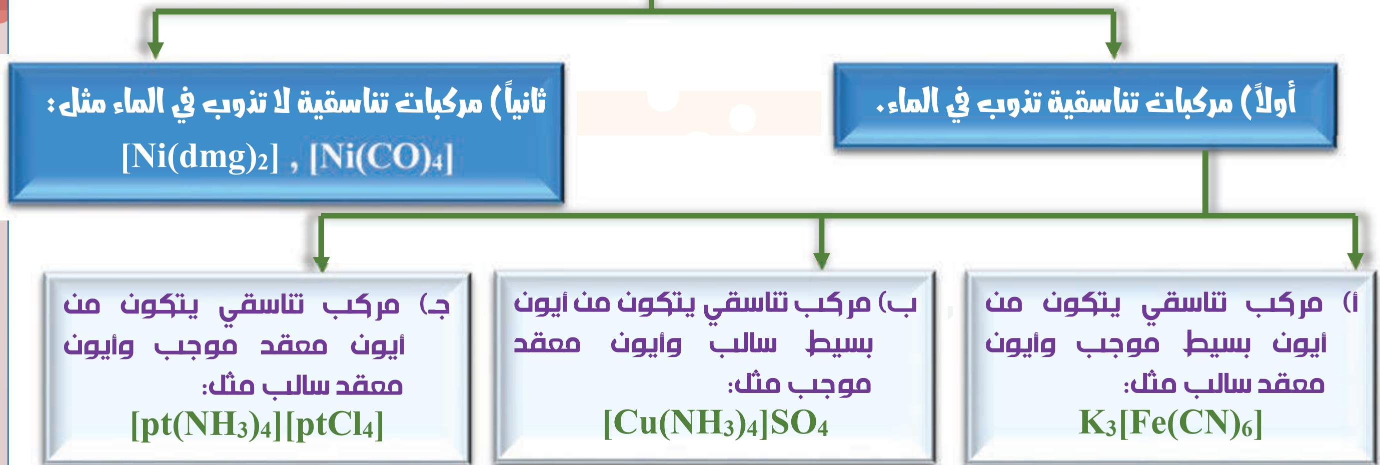

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ، $Ni(CN)_4]^{-4}]$

2- المركب (المعقد) التناسقي شأنه شأن بقية المركبات يتكون من أيونين فقط:

أ) أيون بسيط (موجب أو سالب). (مجال خارجي يكتب خارج الاقواس التناسقية.

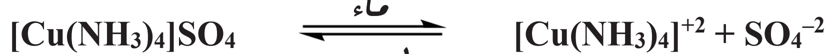
ب) أيون معقد (موجب أو سالب).

بحيث يجب أن تكون مجموع الشحنات الموجودة على المركب التناسقي = صفر.



انتبه: عند ذوبان مركبات تناسقية في الماء فأنها تطلق الأيون البسيط فقط (موجب أو سالب).


$$K_3[Fe(CN)_6] \xrightleftharpoons{\text{ماء}} 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{-3}$$


$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \xrightleftharpoons{\text{ماء}} [Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$$


$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \xrightleftharpoons{\text{ماء}} [Pt(NH_3)_4]^{+2} + [PtCl_4]^{-2}$$

أيون معقد موجب   أيون معقد سالب

علل/ هناك مركبات تناسقية لا تذوب في الماء ؟

ج: لعدم قدرتها على التأين وبالتالي لن تعطي أي أيونات عند وجودها في الماء مثل $[Ni(Co)_4]$ و $[Ni(dmg)_2]$ حيث dmg) تمثل ثنائي مثيل كلايوكسيم) و $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

الذرة المانحة
وهي عبارة عن ذرة تستطيع منح (وهب) مزدوج الكتروني إلى اوربتال فارغ لذرة أخرى وتكوين آصرة تناسقية.

الليكاند
هو قاعدة لويس قد يكون جزيء أو أيون سالب الشحنة يهب (يمنح) مزدوج الكتروني إلى الاوربيتالات الفارغة في الغلاف الخارجي للأيون المركزي وتكوين أواصر تناسقية.

الايون المركزي
هو حامض لويس يكون ذرة فلز تستقبل المزدوجات الالكترونية القادمة من الليكندات في اوربتالاته الفارغة في الغلاف الخارجي وتكوين أواصر تناسقية.

عدد التناسق Coordinate Complex

هو حاصل ضرب عدد الليكاندات في عدد المزدوجات التي يمتلكها الليكند وقد يكون (6 ، 4 ، 2) ، ويسمى ايضاً بالتكافؤ الثانوي.

الايون المعقد Complexion

هو صنف مشحون بشحنة موجبة أو سالبة ويحتوي على ذرة فلز مركزي وعدد من الليكاندات تحيط به.


$[\quad]^{+}$ او $[\quad]^{-}$

المعقد المتعادل Neutral complex

هو المعقد الذي لا يحمل شحنة وهو لا يتأين في الماء ومن أمثلتها:


$[Co(NH_3)_3Cl_3]$ ، $[Ni(CO)_4]_3$ ، $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

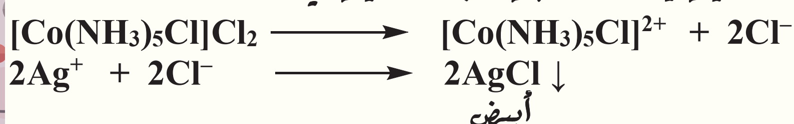
مجال التناسق Coordination Sphere

يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزي والليكاندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [ ] تدعى هذه الأقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي.

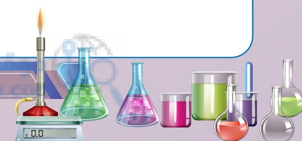
ملاحظة مهمة
- المكونات التي تكتب داخل المجال التناسقي ليس لها القابلية على التأين وليس بالإمكان ترسيبها.
- المكونات التي تكتب داخل المجال الأيوني لها القابلية على التأين وبالإمكان ترسيبها بأحد الكواشف.

مثال/ المعقد $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

يكون المجال التناسقي مكون من أيون الفلز المركزي Co وستة ليكاندات مكونة من خمس جزيئات أمونيا وجزيئة كلور Cl واحدة أما الجزء الذي يحتوي Cl_2 (أيونين Cl^-) فهو المجال الأيوني.


$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Cl^-$$
$$2Ag^+ + 2Cl^- \longrightarrow 2AgCl\downarrow$$
أبيض

أي أن أيوني Cl^- الموجودين في مجال التأين يمكن ترسيبها بشكل كلوريد الفضة بإضافة محلول نترات الفضة $AgNO_3$ بينما أيون Cl^- الموجود في المجال التناسقي غير متأين ولم يتم ترسيبه.



تطور الكيمياء التناسقية

هنالك عدة نظريات ظهرت لتفسير تكوين المركبات التناسقية أهمها:

1) نظرية السلسلة. 2) نظرية فرنر التناسقية.

س/ ما هي فرضية نظرية السلسلة وما سبب فشلها؟

ج: نظرية السلسلة: وهي نظرية تفسر تكون المركبات التناسقية بافتراض أن الليكندات ترتبط مع بعضها على شكل سلسلة مشابهة للسلاسل الموجودة بين ذرات الكاربون في المركبات العضوية، حيث يرتبط الليكند مع الأيون المركزي لإشباع نوع واحد من التكافؤ.

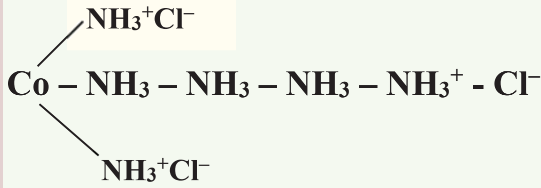
لقد كان الاعتقاد في السابق هو وجود نوع واحد من التكافؤ حيث اقترح أحد العلماء أن الكوبلت (III) يكوّن ثلاث أواصر فقط في معقداته ولهذا استعملت بنية السلسلة لبيان كيفية ارتباط جزيئات الامونيا الستة في المركب $CoCl_3.6NH_3$:

س/ كيف تفسر ارتباط المركبات التالية حسب نظرية السلسلة؟

(I) $CoCl_3.6NH_3$, (II) $CoCl_3.5NH_3$, (III) $CoCl_3.4NH_3$, (IV) $CoCl_3.3NH_3$

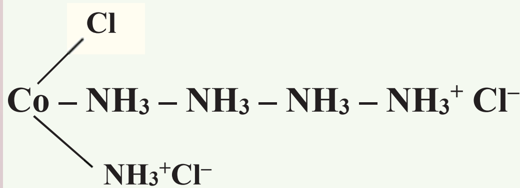
ج:

الصيغة (I) $CoCl_3.6NH_3$



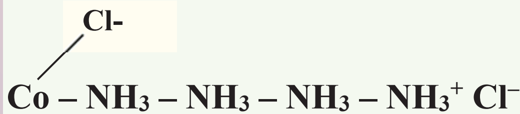
أن أيونات الكلوريد Cl^- الغير مرتبطة مباشرةً بالكوبلت. تترسب مباشرةً على شكل كلوريد الفضة AgCl عند إضافة محلول نترات الفضة إلى المحلول المائي لهذا المركب.

الصيغة (II) $CoCl_3.5NH_3$



هناك أيون كلوريد واحد فقط يرتبط مباشرةً بالكوبلت لا يترسب عند إضافة نترات الفضة بينما يترسب أيوني الكلوريد المرتبطان ارتباط غير مباشر بالكوبلت على شكل كلوريد الفضة.

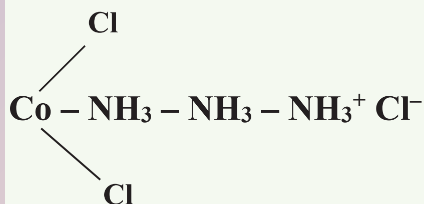
الصيغة (III) $CoCl_3.4NH_3$



أن أيوني الكلوريد المتصلين بشكل مباشر بالكوبلت لا يترسبان عند إضافة نترات الفضة بينما أيون الكلوريد المرتبط بشكل غير مباشر بالكوبلت يترسب على شكل كلوريد الفضة.



الصيغة (IV) $CoCl_3.3NH_3$



أن أيون الكلوريد المرتبط بشكل غير مباشر بالكوبلت في هذه الصيغة لا يترسب على شكل كلوريد الفضة عند إضافة محلول نترات الفضة إليه. ولهذا السبب ولأسباب أخرى لم تنجح هذه النظرية (نظرية السلسلة) في تفسير الخواص كافة لهذا النوع من المركبات.

2) نظرية فرنر التناسقية

أصبحت نظرية فرنر أساساً للنظريات الحديثة بالاعتماد على الفرضيات الآتية:

س/ عدد فرضيات نظرية فرنر التناسقية؟

ج: 1) تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يمثل بخط متقطع (-----) والذي يعرف بحالة التأكسد للأيون المركزي. وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل (——) ويعرف بالعدد التناسقي (عدد الليكندات).

2) يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين معقد إشباع كلا التكافؤين حيث تتشبع التكافؤات الأولية بأيونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بأيونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

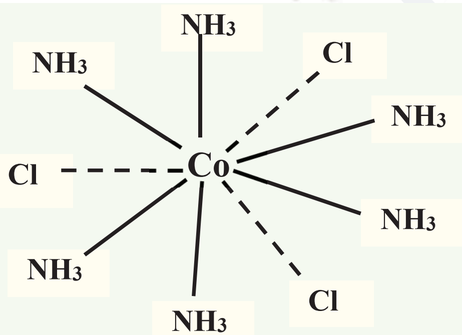
3) تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي حول أيون الفلز المركزي وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات التناسقية.

س/ كيف استطاع فرنر إثبات فشل نظرية السلسلة وفق المركبات التالية ؟

(I) $CoCl_3.6NH_3$, (II) $CoCl_3.5NH_3$, (III) $CoCl_3.4NH_3$, (IV) $CoCl_3.3NH_3$

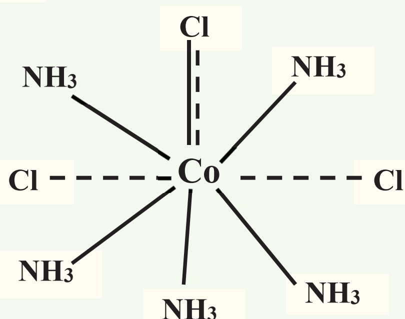
ج: (I) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $CoCl_3.6NH_3$

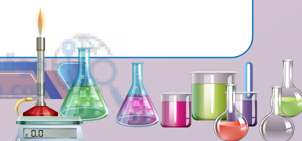
إن أيونات الكلوريد في المجال الأيوني الخارجي (خارج المجال التناسقي) لذا فعند إضافة نترات الفضة فأنه يترسب على شكل كلوريد الفضة أما جزيئات الأمونيا فأنها لا تترسب لأنها موجودة ضمن المجال التناسقي.



(II) $CoCl_3.5NH_3$ $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

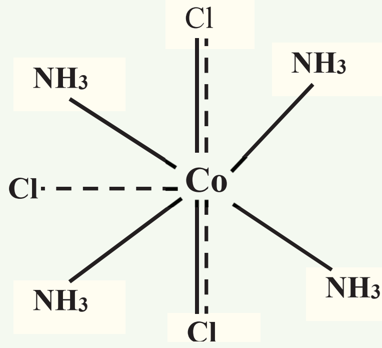
أن أيون الكلوريد (-) قام بإشباع كلا التكافئين الأولي والثانوي لذا فأنه لا يترسب عند إضافة نترات الفضة للمحلول. بمعنى آخر أنه أصبح ضمن المجال التناسقي في المعقد التناسقي.





(III) 
$CoCl_3.4NH_3$

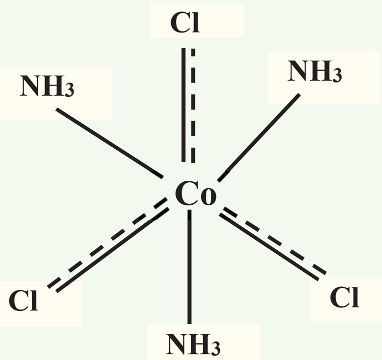
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$



نلاحظ من خلال الصيغة الفراغية أن هناك أيوني كلوريد (ـ) أصبحا ضمن المجال التناسقي لذا فأنهما لا يترسبان عند إضافة محلول نترات الفضة. أما أيون الكلوريد (-----) فأنه يترسب لأنه يقع ضمن المجال الأيوني الخارجي.

(IV) 
$CoCl_3.3NH_3$

$[Co(NH_3)_3Cl_3]$



نلاحظ من خلال الصيغة الفراغية أن جميع أيونات الكلوريد دخلت ضمن المجال التناسقي للمعقد لذا فأنها لا تترسب عند إضافة محلول نترات الفضة. وهذا ما فشلت في إثباته نظرية السلسلة.

أنواع الليكندات

1) ليكندات احادية المخلب (أحادية السن)	2) ليكندات ثنائية المخلب (ثنائية السن)	3) ليكندات متعددة المخلب (متعددة السن)

1) ليكندات أحادية المخلب (أحادية السن)

وهي عبارة عن ليكندات لها القابلية على منح مزدوج الكتروني واحد إلى الاوربتالات الفارغة في الغلاف الخارجي للأيون المركزي وتكوين أواصر تناسقية.

2) ليكندات ثنائية المخلب (ثنائية السن)

وهي عبارة عن ليكندات لها القابلية على وهب مزدوجين من الالكترونات إلى الاوربتالات الفارغة في الغلاف الخارجي للأيون المركزي وتكوين أواصر تناسقية.

3) ليكندات متعددة المخلب

وتشمل ليكندات معقدة تحتوي على عدة مزدوجات الكترونية ترتبط بالاوربتالات الفارغة الموجودة في الغلاف الخارجي للأيون المركزي في المعقد التناسقي وتكوين أواصر تناسقية.

مثال: ذلك أثلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك (EDTA) وهو ليكند سداسي السن لاحتوائه على ست ذرات قادرة على الارتباط بالمجال التناسقي. (حفظ)



ت	ليكندات أحادية المخلب	الشحنة
1	كاربونيل CO	0
2	أكوا H_2O	0
3	أمين NH_3	0
4	نايتروسيل NO	0
5	مثيل أمين CH_3NH_2	0
6	بريدين C_5H_5N (Py)	0
7	هالو Cl^- , F^- , $Br^- = (X^-)$	-1
8	NCS , SCN	-1
9	NO_2^- نايترو / أزيدو N_3^-	-1
10	خلاتو CH_3COO^-	-1
11	سيانو CN^-	-1
12	كبريتاتو SO_4	-2

ت	ليكندات ثنائية المخلب	الشحنة
1	أثلين ثنائي أمين en	0
2	اثيلين C_2H_4	0
3	الهيدرازين NH_2NH_2	0
4	اليوريا $\{(NH_2)_2CO\}$	0
5	ثنائي مثيل كلايكسيماتو dmg	1 –
6	نتراتو NO_3	1 –
7	اوكزالاتو C_2O_4 OX	2 –
8	كاربوناتو CO_3	2 –



مثال 5 – 2: ما التكافؤ الأولي (الايون المركزي) والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق) للفلز المركزي في المركبين الآتيين

أ) $\overset{+}{K_4}[Fe(\overset{-}{CN})_6]^{-4}$

ب) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

عدد تأكسد الايون المعقد = (عدد الليكندات × شحنتها) + شحنة الايون المركزي

ج: أ- أن كل أيون بوتاسيوم له شحنة (+1) أي هناك أربع شحنات (+4) لأربع أيونات بوتاسيوم لذا تكون شحنة المعقد (– 4) $[Fe(CN)_6]^{-4}$

التكافؤ الثانوي = عدد الليكندات × عدد المخالب

$Fe + (6 \times -1) = -4$
$Fe = +2$

لذا يكون التكافؤ الأولي = +2

أما التكافؤ الثانوي = 6

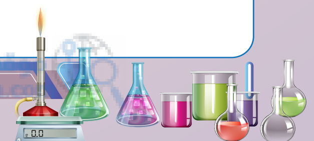
ب- إن كل أيون نترات يحمل شحنة (-1) أي ان ثلاث أيونات من النترات شحنته (-3) وبما أن الامونيا متعادلة شحنتها صفر لذا فإن الأيون موجب ويحمل شحنة (+3) $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$

$Cr + (0 \times 6) = +3$
$Cr = +3$

التكافؤ الأولي = +3

التكافؤ الثانوي = 6



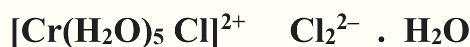


مثال / جد العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) والعدد التناسقي للكروم في المركب $[Cr(H_2O)_5\ Cl]^{+2}Cl_2^{-2}.H_2O$

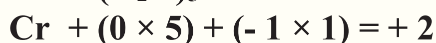
ج: خارج القوس المربع H_2O وهو متعادل الشحنة = 0

Cl ذرتين كلور (Cl شحنته = -1) ∴ ذرتين Cl_2 الشحنة = -2

∴ يكون الأيون المعقد موجب الشحنة ($+2$)


$[Cr(H_2O)_5\ Cl]^{2+}\quad Cl_2^{2-}\ .\ H_2O$


$Cr + (H_2O)_5 + Cl = +2$


$Cr + (0 \times 5) + (-1 \times 1) = +2$


$Cr + 0 - 1 = +2$


$Cr = +2 + 1 \Rightarrow Cr = +3$ التكافؤ الأولي

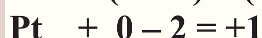
التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) هو عدد الليكاندات = 6 ($(H_2O)_5 + Cl$)

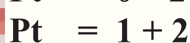
مثال / أختر الجواب الصحيح: العدد التأكسدي للبلاتين في الأيون المعقد $[Pt(C_2H_4)Cl_2]^{+}$ هو ($+4$، $+3$ ، $+2$ ، $+1$)

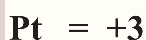
ج:


$Pt + C_2H_4 + Cl_2 = +1$


$Pt + (0 \times 1) + (-1 \times 2) = +1$


$Pt + 0 - 2 = +1$


$Pt = 1 + 2$


$Pt = +3$

∴ عدد تأكسد $Pt = +3$

∴ الجواب الصحيح 3

تمرين 5 – 1/ كم عدد التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي للحديد في المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ ؟

س 5 – 5 / ما العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) للحديد في المركبات الآتية ؟


1) $[Fe(CO)_5]$, 2) $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$,


3) $K_3(Fe(CN)_6]$, 4) $[Fe(H_2o)_5\ (NO)]SO_4$

سؤال: 1) أكمل العبارات التالية للأيون المعقد $[Cr(C_2O_4)_2\ (H_2O)]^{-2}$

أ) عدد التأكسد (التكافؤ الأولي) لعنصر Cr هو $+2$.

ب) عدد التناسق (التكافؤ الثانوي) لعنصر Cr هو 5 .

جـ) C_2O_4 هو ليكند ثنائي السن.

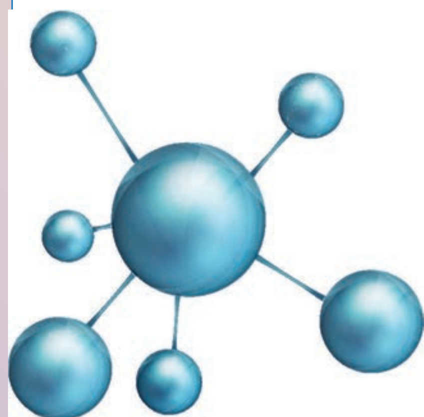
2) أكمل العبارات التالية للأيون المعقد $[Co(en)_2\ (H_2O)]^{+2}$

أ) en هي اختصار لـ اثيلين ثنائي امين .

ب) عدد التأكسد (التكافؤ الأولي) لعنصر Co هو $+2$.

جـ) عدد التناسق (التكافؤ الثانوي) لعنصر Co هو 5.

د) en هو ليكند ثنائي السن.





سؤال: عرف المصطلحات الآتية:

(1) المركب التناسقي ، (2) ليكند ، (3) ذرة مانحة ، (4) عدد التناسق ، (5) ليكندات الكليتية

الليكندات الكليتية (المخلبية): هي الليكندات التي ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الايون المركزي.

قاعدة العدد الذري الفعال (EAN)
Effective Atomic Number Rule

العدد الذري الفعّال: المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكندات.

قاعدة العدد الذري الفعّال: مجموع اللالكترونات الموجودة على الأيون المركزي والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة (Kr_{36} , Xe_{54} , Rn_{86}) يصبح المعقد التناسقي مستقر.

الكترونات الأيون المركزي (العدد الذري – عدد تأكسد الأيون المركزي)
\+ الالكترونات الممنوحة من الليكاند

= العدد الذري الفعّال (Kr_{36} , Xe_{54} , Rn_{86})

انتبه!
1) إذا كان الليكند أحادي المخلب فالالكترونات الممنوحة من الليكند تساوي عدد الليكندات × 2
2) إذا كان الليكند ثنائي المخلب فعدد الالكترونات يساوي عدد الليكاندات × 4

مثال/ ما العدد الذري الفعّال للمعقد $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ وهل تطبق قاعدة العدد الذري (EAN) عليه إذا علمت أن العدد الذري للكوبلت = 27

ج: عدد الالكترونات = العدد الذري = 27

نجد عدد تأكسد الكوبلت Co في المعقد

$Co = +3$

$\therefore Co^{3+} = 24e$

$6NH_3 = 6 \times 2 = 12e$

العدد الذري الفعّال $[Co(NH_3)_6]^{3+} = 36e$

وينطبق مع القاعدة لأنه يساوي العدد الذري للغاز النبيل الكربتون (Kr36)

∴ المعقد مستقر

مثال/ ما العدد الذري الفعّال للمعقد $[CoCl_4]^{-2}$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليه. العدد الذري Co = 27

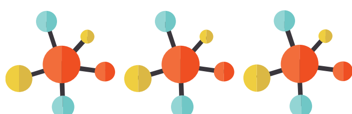
ج: نجد عدد تأكسد Co في المعقد

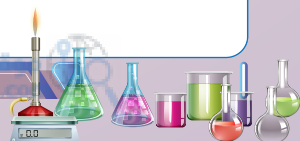
$\therefore Co^{+2} = 25e^-$

$4Cl = 4 \times 2 = 8e^-$

العدد الذري الفعّال = $[CoCl_4] = 33e^-$

∴ لا ينطبق مع القاعدة لأنه لا يساوي العدد الذري للغاز النبيل.





مثال/ احسب العدد الذري للمعقد $[pt(en)_3]$ وأن العدد الذري للبلاتين = 78

ج: نجد عدد تأكسد البلاتين

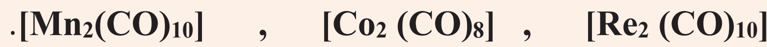
$pt = 78\ e^-$
$3en = 4 \times 3 = 12\ e^-$

العدد الذري الفعّال = $[pt(en)_3] = 90\ e$
وهو لا يساوي العدد الذري لأي غاز نبيل.
∴ لا ينطبق مع القاعدة

ملاحظة

إذا كان الأيون المركزي ثنائي الذرة فأن كل أيون مركزي يأخذ نصف عدد الليكندات ويتم تطبيق قاعدة العدد الذري الفعّال لأيون مركزي واحد مع ليكنداته مع الانتباه إلى أن هناك الكترون إضافي يحسب للعدد الذري للأيون المركزي ناتج عن الآصرة بينهما.

لذلك وجد أن مثل هذه المركبات تتواجد بشكل مزدوجات جزيئية (Dimer) أو متعددات جزيئية (Polymers) مثل المعقدات:


$[Re_2(CO)_{10}]$, $[Co_2(CO)_8]$, $[Mn_2(CO)_{10}]$.

مثال/ جد العدد الذري الفعّال للمعقد $[Mn_2(CO)_{10}]$ وأن العدد الذري للمنغنيز = 25؟

ج: (1) أن الشكل الهندسي للمعقد هو كالآتي:



هنا نأخذ ذرة Mn واحدة فتكون خمسة ليكندات $(CO)_5$ لذرة Mn واحدة.

(2) أن العدد الذري لـ Mn = 25 وهنالك الكترون آخر جاء بسبب الأصرة التساهمية بين Mn – Mn

Mn = 25 e
Mn – Mn = 1 e
$5Co = 5 \times 2 = 10\ e$

العدد الذري الفعال = $[Mn_2(Co)_{10}] = 36\ e$

تمرين 5 – 2/ احسب العدد الذري الفعّال للمركبات التالية ثم بيّن هل تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعّال؟

Fe = 26 , Ni = 28 , pd = 46

1) $[pd(NH_3)_6]^{-4}$ 2) $[Fe(CN)_6]^{-3}$ 3) $[Ni(en)_3]^{+2}$

ج:

$[Ni(en)_3]^{+2}$	$[Fe(CN)_6]^{-3}$	$[Pd(NH_3)_6]^{+4}$
$Ni = 28\ e^-$	$Fe = 26e^-$	$Pd = 46e^-$
$Ni^{+2} = 26e^-$	$Fe^{+3} = 23e^-$	$Pd^{+4} = 42\ e^-$
$3en = 12e^-$	$6CN^- = 12e^-$	$6NH_3 = 12e^-$
$[Ni(en)_3]^{+2} = 38e^-$	$[Fe(CN)_6]^{-3} = 35e^-$	$[Pd(NH_3)_6]^{+4} = 54e^-$
∴ لا تنطبق عليه قاعدة EAN	∴ لا تنطبق عليه قاعدة EAN	∴ تنطبق عليه قاعدة EAN



تمرين 5 – 3/ ما العدد الذري الفعّال للمعقدات الآتية وهل تتطبق عليها قاعدة (EAN) ؟ إذا علمت أن العدد الذري للنيكل $Ni = 28$ والفضة $Ag = 47$

$[Ni(NH_3)_6]^{+2}$, $[Ag(NH_3)_4]^{+}$

ج:

$[Ni(NH_3)_6]^{+2}$	$[Ag(NH_3)_4]^{+}$
$Ni = 28e^-$	$Ag = 47e^-$
$Ni^{+2} = 26e^-$	$Ag^{+} = 46\ e^-$
$6NH_3 = 12e^-$	$4NH_3 = 8e^-$
$[Fe(CN)_6]^{-3} = 35e^-$	$[Ag(NH_3)_4]^{+} = 54e^-$
∴ لا تنطبق عليه قاعدة EAN	∴ تنطبق عليه قاعدة EAN

تمرين 5 – 4/

احسب العدد الذري الفعّال للمعقد $[Re_2(CO)_{10}]$ ثم بيّن هل تنطبق قاعدة (EAN) عليه ؟ إذا علمت أن العدد الذري لـ $Re = 75$ ؟

ج:

$[Re_2(CO)_{10}]$

$Re = 75e^-$

$Re - Re = 1\ e^-$

$5\ CO = 10e^-$

$[Re_2(CO)_{10} = 86e^-$

∴ تنطبق عليه قاعدة EAN

س5 – 4 ك/ عرف العدد الذري الفعّال، ثم احسب قيمته لكل من المعقدات الآتية ؟

1) $[PtCl_6]^{-2}$, 2) $[Pt(NH_3)_6]$, 3) $[FeCl_4]^{-}$

4) $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$, 5) $[Ag(NH_3)_2]^{+}$

العدد الذري: $Pt = 78$ ، $Fe = 26$ ، $Cr = 24$ ، $Ag = 47$

ج:

العدد الذري الفعال: هو مجموع عدد الالكترونات الموجودة على الفلز او الايون المركزي للالكترونات الممنوحة من الليكندات . وتكون قيمته للمعقدات كالاتي:

$[Ag(NH_3)_2]^{+}$	$[Cr(NH_3)_6]^{+3}$	$[FeCl_4]^{-}$	$[Pt(NH_3)_6$	$[PtCl_6]^{-2}$
$Ag = 47e^-$	$Cr = 24e^-$	$Fe = 26e^-$	$Pt = 78e^-$	$Pt = 78e^-$
$Ag^{+} = 47e^-$	$Cr^{+3} = 21e^-$	$Fe^{+3} = 23\ e^-$	$6NH_3 = 12e^-$	$Pt^{+4} = 74e^-$
$2NH_3 = 4e^-$	$6NH_3 = 12e^-$			$6Cl^- = 12e^-$
$[Ag(NH_3)_2]^{+} = 50e^-$	$[Cr(NH_3)_6]^{+3} = 33e^-$	$[FeCl_4]^{-} = 90e^-$	$[Pt(NH_3)_6 = 86e^-$	$[PtCl_6]^{-2} = 86e^-$

حكمة كيميائية

كن ثابتا وايجابيا كالبروتون ولا تكن كالالكترون سلبي يدور حول نفسه وحول الاخرين.



تسمية المركبات التناسقية

نبدأ بالتسمية بالأيون السالب ثم الأيون الموجب

(التسمية دائماً من اليمين إلى اليسار)

المجال الخارجي (الأيوني): نذكر اسم الأيون فقط دون تغيير سواء كان الأيون موجب أو سالب. دون ذكر اعداد

المجال الداخلي (المجال التناسقي)

أ) الأيون المعقد السالب ب) الأيون المعقد الموجب ج) معقد متعادل

1. إيجاد شحنة الأيون المركزي.
2. نبدأ بذكر عدد الليكندات ثم اسم الليكند ثم اسم الأيون المركزي + عدد تأكسده بالأرقام اللاتينية. (0 , I , II , III , IV , V , VI , VII)
3. نذكر عدد الليكندات حسب المقاطع (ثنائي ، ثلاثي ، رباعي...الخ) إذا كانت إحادية المخلب.
4. أما إذا كانت ثنائية المخلب فنستخدم المقطع (بس ، تريس).
5. نذكر اسم الليكند حسب الأسبقية بالأحرف الأبجدية إذا وجد في المعقد أكثر من ليكند.
6. واخيراً نذكر اسم الايون المركزي.

ملاحظة مهمة: يضاف المقطع (ات) إلى اسم الأيون المركزي إذا وجد في أيون معقد سالب فقط.

جدول يوضح أسماء ورموز الليكندات

اسم الليكند	رمز الليكند
كلورو (أحادي)	Cl^-
سيانو (أحادي)	CN^-
ثايوسياناتو (أحادي)	SCN^-
ايزوثايوسياناتو (أحادي)	NCS^-
ازيدو (أحادي)	N_3^-
هيدرازينيوم (أحادي)	$NH_2NH_3^+$
نايتروسيل (أحادي)	NO

اسم الليكند	رمز الليكند
كاربونيل (أحادي)	CO
بريدين (py) (أحادي)	C_5H_5N
نايترو (ثنائي)	NO_2^-
نايتراتو (ثنائي)	NO_3^-
كاربوناتو (ثنائي)	CO_3^-
اوكزالاتو (ox^-) (ثنائي)	$C_2O_4^{-2}$
اثيلين ثنائي أمين (en) (ثنائي)	$NH_2CH_2CH_2NH_2$

جدول يوضح أسماء بعض الفلزات المركزية في المعقدات

رمز واسم الفلز	في المعقد السالب	في المعقد المتعادل أو الموجب
حديد Fe	فيرات	حديد
نيكل Ni	نيكلات	نيكل
كوبلت Co	كوبلتات	كوبلت
كروم Cr	كرومات	كروم
بلاتين pt	بلاتينات	بلاتين
المنيوم Al	الومينات	المنيوم
نحاس Cu	كبرات	نحاس
رصاص Pb	بلمبم	رصاص
منغنيز Mn	منغنات	منغنيز

تمرين 5 – 5/ سم المعقدات التناسقية الآتية:

كلوريد اكوا خماسي أمين الكوبلت (III) $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$

رباعي أمين ثنائي كلورو كلوبلتات (I) الصوديوم $Na[Co(NH_3)_4Cl_2]$

سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم $K_2[ptCl_6]$

نترات سداسي أمين الكروم (III) $[Cr(NH_3)_6]\ (NO_3)_3$

كلوريد بس (أثيلين ثنائي أمين) النحاس (II) $[Cu(en)_2]Cl_2$

سداسي ايزو ثايو سيانو الكرومات (IV) امونيوم $(NH_4)_2[Cr(NCS)_6]$

س 5 – 6 ك/ سم المركبات المعقدة الآتية:

1) $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{+2}$ ايون خماسي نايتروسيل الحديد (II)

2) $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ خماسي سيانو نايتروسيل فيرات (III) الصوديوم

3) $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$ كبريتات خماسي امين ازيدو الكوبلت (III)

4) $K_4[Ni(CN)_4]$ رباعي سيانو نيكلات (0) البوتاسيوم

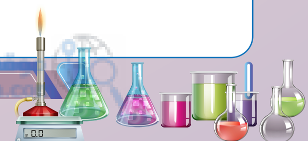
5) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ ايون رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم (III)

6) $[Ni(en)_2Cl_2]^{+2}$ ايون ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) النيكل (IV)

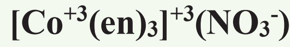
7) $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3$ ثلاثي امين ثلاثي نايترو الكوبلت (III)

8) $K_2[PtCl_6]$ سداسي كورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم

انتبه! عند وجود شحنة على القوس نضع بداية التسمية كلمة ايون



س 5 – 7 ك/ اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية:-

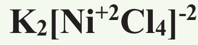
1) نترات ترس (اثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III)

$[Co^{+3}(en)_3]^{+3}(NO_3^-)$

2) رباعي سيانو نيكلات (0) بوتاسيوم

$K_4^+[Ni(CN)_4]^{-4}$

3) رباعي سيانونيكلات (II) صوديوم

$Na_2[Ni(CN)_4]$

4) رباعي كلورونيكلات (II) بوتاسيوم

$K_2[Ni^{+2}Cl_4]^{-2}$

5) رباعي كلورومانغنات (II) بوتاسيوم

$K_2[Mn^{+2}Cl_4]^{-2}$

6) كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III)

$[Ti(H_2O)^o{}_6]^+Cl_3^-$

7) رباعي كاربونيل نيكل (0)

$[Ni^o(CO)_4]^o$

8) أيون (اثيلين ثنائي أمين) رباعي يودو كرومات (III)

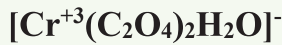
$[Cr^{+3}(en)^0I_4]^{-1}$

في هذا النوع من المسائل يتم البحث اولاً عن المجال الخارجي على طرفي التسمية

9) أيون أكوا سيانو بس اثيلين ثنائي امين الكوبلت (III).

10) أيون رباعي أمين نحاس(II)

$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

11) أيون أكوا بس اوكزالاتوكرومات (III).

$[Cr^{+3}(C_2O_4)_2H_2O]^-$

س 5 – 8 ك/ إذا كانت لديك المركبات التناسقية الثلاثة الآتية:


$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2$

فما هو أ) العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) للكروم في كل مركب ؟ +3 ب) العدد التناسقي للكروم في كل مركب ؟ 6

جـ) أسماء هذه المركبات ؟

$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$	كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم (III) . المائي
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	كلوريد سداسي اكوا الكروم (III)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$	كلوريد خماسي اكوا كلوريد الكروم (III) . المائي

س 5 – 9 ك/ اختر الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1- العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) للكروم في الأيون المعقد $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$

أ) 3   ب) 1   جـ) 6   د) 5

2- أن العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) للبلاتين في الأيون المعقد $[Pt(C_2H_4)Cl_2]^-$

أ) 1   ب) 2   جـ) 3   د) 4

3- أن الصيغة التركيبية للمركب ثنائي كلورو بس (يوريا) نحاس (II) هي:

أ- $[Cu\{(NH_2)_2Co\}_2]Cl_2$ ، ب- $Cu\{NH_2)2Co\}Cl]$

جـ- $[CuCl_2\ \{(NH_2)_2Co\}_2]$ ، د- جميع الإجابات السابقة خطأ.

4- ان اسم المركب $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)Cl]\ Cl$ وفق نظام IUPAC هو:

أ- كلوريد ثلاثي أمونيا كلورو برومو نايترو بلاتين (IV) .
ب- كلوريد ثلاثي أمونيا كلورو برومو نايترو كلورو بلاتين (IV) .
جـ- كلوريد ثلاثي أمونيا برومو كلورو نايترو بلاتين (IV) .
د- كلوريد ثلاثي أمونيا نايترو كلورو برومو بلاتين (IV) .



نظريات التآصر في المركبات التناسقية

لقد كانت نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، أما في الوقت الحاضر فهنالك ثلاث نظريات تستعمل لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية وهي:

1) نظرية آصرة التكافؤ (VBT)

2) نظرية المجال البلوري (CFT)

3) نظرية الاوربتال الجزيئي (MOT)

سندرس في هذه المرحلة نظرية أصرة التكافؤ فقط وبشكل مبسط.

نظرية آصرة التكافؤ (VBT)

تعد هذه النظرية تفاعلاً بين حامض لويس (الفلز المركزي) وقاعدة لويس (الليكند) مع تكوين آصرة تناسقية بينهما. وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي للمعقدات.

تمثل اوربتالات الفلز بمربعات لبيان توزيع الكترونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترونات الآتية من الليكندات.

الصفات المغناطيسية للأيون المعقد

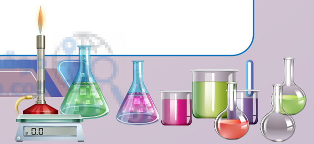
أ) البارامغناطيسية: أي الانجذاب نحو المجال المغناطيسي وعندما تكون الاوربتالات الخارجية للذرة المركزية محتوية على اليكترون منفرد واحد أو أكثر.

ب) الدايامغناطيسية: وتعني التنافر أو عدم الانجذاب نحو المجال المغناطيسي عندما تكون الاوربتالات الخارجية في الذرة المركزية لا تحتوي على الكترونات منفردة.

وهذه الصفات تعتمد على نوع الليكند المرتبط بالذرة المركزية سواء كان ضاغطا قويا أو كونه ضعيف وكما في الجدول المبين أدناه:

ليكندات ضاغطة ضعيفة: وهي أيونات أو جزيئات ليس لها القدرة على ضغط الالكترونات المنفردة وازدواجها في الغلاف الخارجي للأيون المركزي.

اسم الليكند	الرمز	
كلوريد	Cl^-	X^- (هالوجينات)
فلوريد	F^-	X^- (هالوجينات)
بروميد	Br^-	X^- (هالوجينات)
يوديد	I^-	X^- (هالوجينات)
هيدروكسيد	OH^-	
ماء	H_2O	
اوكزاليت	$C_2O_4^{-2}$ (ox)	(ثنائي المخلب)



ليكندات ضاغطة قوية: وهي أيونات أو جزيئات لها القدرة على ضغط الالكترونات المنفردة وازدواجها في الغلاف الخارجي للأيون المركزي.

اسم الليكند	الرمز
سيانو	CN^-
كاربونيل	CO
بيريدين	(py) C_5H_5N
أمونيا (أمين)	NH_3
نايترو	N_2^-
أثيلين ثنائي أمين	(en) $NH_2\ CH_2\ CH_2\ NH_2$
هيدرازين	$NH_2 - NH_2$
ثنائي مثيل كلايوكسيم	(dmg)

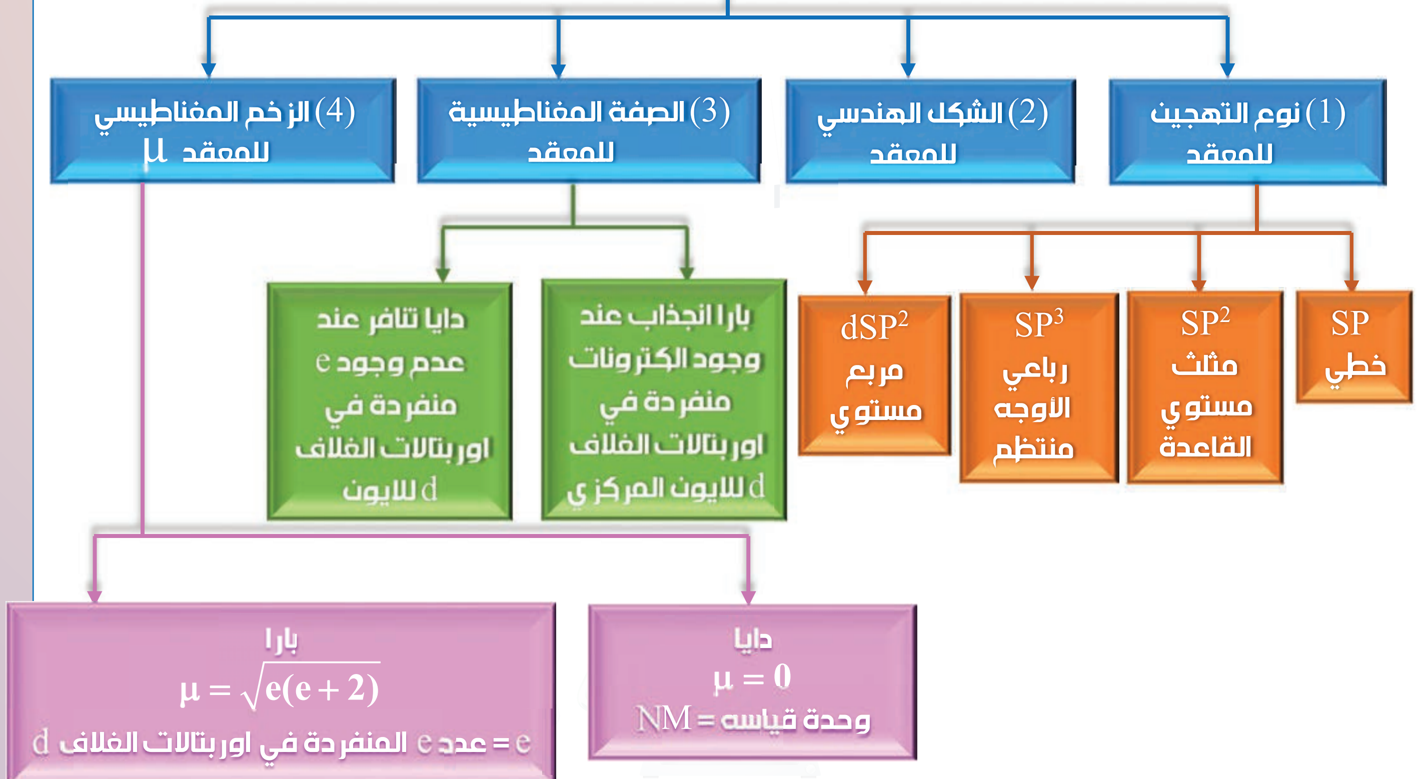
الزخم المغناطيسي μ : هو الزخم الناتج من برم الالكترونات المفردة ويقاس بوحدة B.M وتسمى (Bohr Magneton) مغنيتون.

حيث e تمثل عدد الالكترونات المنفردة.

$$\mu = (B.M) = \sqrt{e(e+2)}$$

انتبه!
(1) عند عدم وجود الكترونات منفردة فإن قيمة μ = صفر.
(2) عندما تكون الصفة المغناطيسية دايا فإن μ = صفر دائماً

نظرية آصرة التكافؤ توضح الآتي:





خطوات حل مسائل (VBT)

1) اختيار الترتيب الالكتروني المناسب حسب العدد الذري للايون المركزي الذي يعطي في السؤال ثم رسم اوربيتالات الغلاف الخارجي وتوزيع الالكترونات.

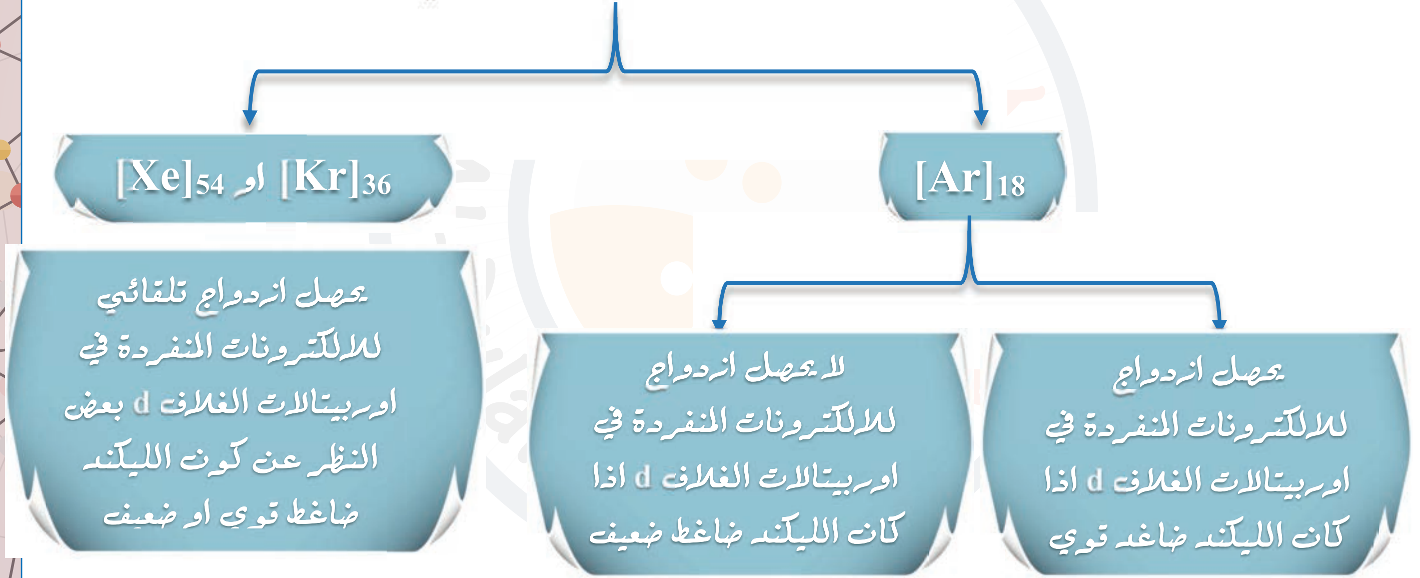
أ) إذا كان العدد الذري للفلز (20 – 35) فأن الترتيب الالكتروني يكون: [Ar]18 3d 4s 4p

ب) إذا كان العدد الذري للفلز (36 – 50) فأن الترتيب الالكتروني يكون: [Kr]36 4d 5s 5p

جـ) إذا كان العدد الذري للفلز (55 – 80) فأن الترتيب الالكتروني يكون: [Xe]54 4f 5d 6s 6p

2) إيجاد عدد تأكسد الايون المركزي . ثم إعادة كتابة الترتيب الالكتروني ورسم الاوربتالات. (الهدف من ذلك لتصفير اوربيتال S).

3) كتابة المعقد التناسقي ثم إعادة رسم الاوربتالات (لدراسة وضع الليكندات) ضاغطة قوية ام ضعيفة وتوزيعها على الاوربتالات الفارغة وكما يأتي:



ملاحظة مهمة

- يتم تحديد نوع التهجين من خلال عدد الاوربتالات ونوعها التي تحتلها الليكندات.





مثال / اعتماداً على نظرية (VBT) بين الصفة المغناطيسية للأيون المعقد الآتي وشكله ونوع التهجين فيه ؟



علماً بأن العدد الذري لـ Ni = 28

ج:

(1)





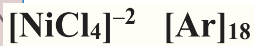
(2) يتم حساب شحنة Ni :

$Ni + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad Ni = +2$

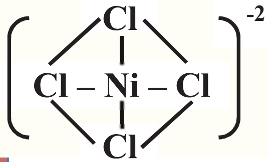




(3)







لا يحدث ازدواج لأن Cl ليكند ضعيف ، الصفة المغناطيسية: هي بارامغناطيسية

نوع التهجين: التهجين من نوع SP^3 ، الشكل الهندسي: هرم رباعي الاوجه

ملاحظة مهمة

▪ الغلاف S يملأ اولاً في الخطوة الأولى والمتبقي يعطى لل d .

مثال / اعتماداً على نظرية (VBT) بين الصفة المغناطيسية للأيون المعقد الآتي وشكله ونوع التهجين فيه ؟

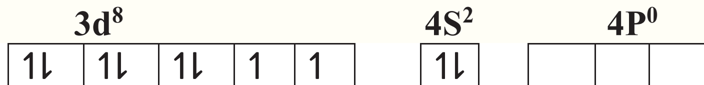


علماً بأن العدد الذري لـ Ni = 28

ج:

(1)

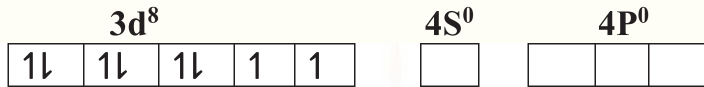




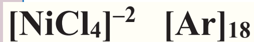
(2) يتم حساب شحنة Ni :

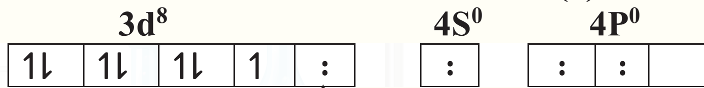
$Ni + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad Ni = +2$

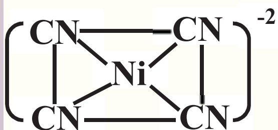




(3)







يحدث ازدواج لأن CN ليكند ضاغط قوي ، الصفة المغناطيسية: هي دايا مغناطيسية

نوع التهجين: التهجين من نوع dsp^2 ، الشكل الهندسي: مربع مستوي



مثال / اعتماداً على نظرية (VBT) بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الآتية من الليكند ونوع التهجين وشكل الأيون المعقد والصفة المغناطيسية للأيون المعقد الآتي:-

$[Ag(NH_3)_2]^+$

علماً بأن العدد الذري لـ Ag = 47

ج:

(1) يتم التوزيع الالكتروني لـ Ag



$_{47}Ag\ [Kr]_{36}$

نقط في حالة ان d يحتوي على 9



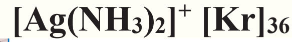
(2) يتم حساب شحنة الفلز (Ag)



Ag^+



(3)



$[Ag(NH_3)_2]^+\ [Kr]_{36}$



NH_3 NH_3

∴ هنالك زوجين من الالكترونات يعطيها NH_3 إلى اوربتالين من اوربتالات Ag ويشار لها بسهم للتعبير عن الآصرة التناسقية.

نوع التهجين: التهجين من نوع SP ، شكل الأيون المعقد خطي: linear

صفة الأيون المعقد المغناطيسية هي دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة في اوربتالات الغلاف الخارجي لـ Ag. الشكل الهندسي: خطي $[NH_3 - Ag - NH_3]$



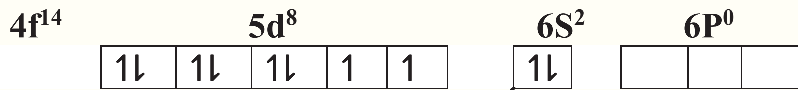
مثال / بين نوع التهجين وشكل الأيون المعقد والصفة المغناطيسية للمعقد الآتي: $[PtCl_4]^{-2}$

علماً بأن العدد لـ pt = 78

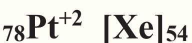
ج:



$_{78}Pt\ [Xe]_{54}$ $4f^{14}$

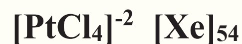


$(X) + -4 = -2 \Rightarrow X = +2$ حيث أن X يمثل Pt

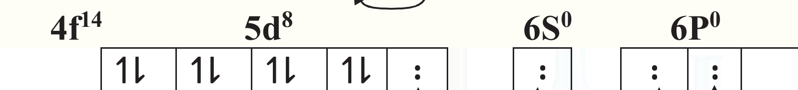


$_{78}Pt^{+2}\ [Xe]_{54}$ $4f^{14}$

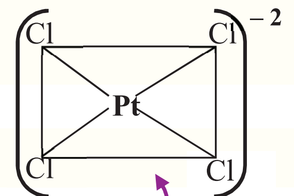




$[PtCl_4]^{-2}\ [Xe]_{54}$ $4f^{14}$



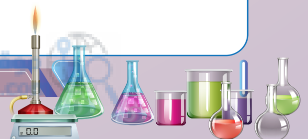
Cl Cl Cl Cl



التهجين من نوع dSP^2

شكل الأيون المعقد مربع مستوي

الصفة هي دايامغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة في الاوربتالات الخارجية.



تمرين 5 – 8/ اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ (VBT) ، ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[PdCl_4]^{-2}$ و $[Co(H_2O)_4]^{+2}$ ثم احسب μ لكل منهما.

ج:













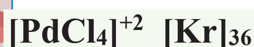




























$$\mu(B.M) = [e(e+2)]^{\frac{1}{2}} = 0$$

التهجين هو dsp^2 والشكل الهندسي مربع مستوي والصفة دايامغناطيسية.













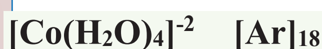




























التهجين هو sp^3 والشكل الهندسي رباعي منتظم الأوجه والصفة بارامغناطيسية.

مثال / اعتماداً على نظرية اصرة التكافوء (VBT) ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية والزخم للمعقد $[HgI_3]^-$ ، العدد الذري $Hg = 18$



تمرين 5 – 7/ لماذا المعقد $[NiCl_4]^{-2}$ ، بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{-2}$ دايا مغناطيسي؟ وضح ذلك وفق نظرية اصرة التكافؤ.

ج:

$_{28}Ni\ [Ar]_{18}$

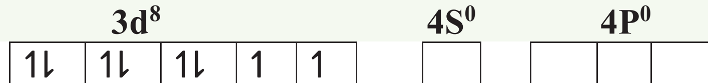
$3d^8$ $4S^2$ $4P^0$



$Ni + (-1 \times 4) = -2 \Rightarrow Ni = +2$

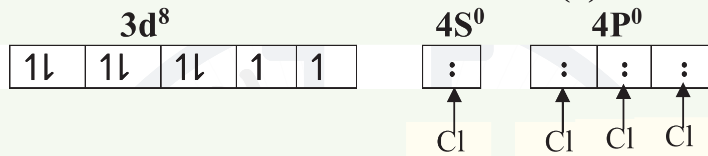
$_{28}Ni^{+2}\ [Ar]_{18}$

$3d^8$ $4S^0$ $4P^0$



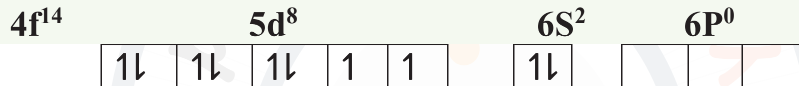
$[NiCl_4]^{-2}\ [Ar]_{18}$ (3)

$3d^8$ $4S^0$ $4P^0$

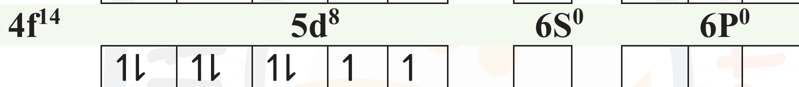


الصفة بارا مغناطيسية وذلك لوجود الكترونين منفردين

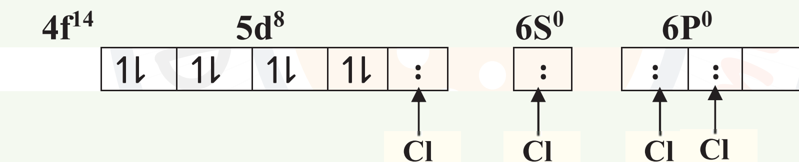
$_{78}Pt\ [Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^8$ $6S^2$ $6P^0$



$_{78}Pt^{+2}\ [Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^8$ $6S^0$ $6P^0$



$[PtCl_4]^{-2}\ [Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^8$ $6S^0$ $6P^0$



الصفة دايا مغناطيسية وذلك لعدم وجود الكترونات منفردة.

تمرين 5 – 6/ اعتماداً على نظرية (VBT) بيّن توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الآتية من الليكند للمعقد $[Cu(CN)_2]^{-1}$ علماً بأن العدد الذري لـ $Cu = 29$ ؟

ج:

$_{29}Cu\ [Ar]_{18}$

$3d^{10}$ $4S^1$ $4P^0$

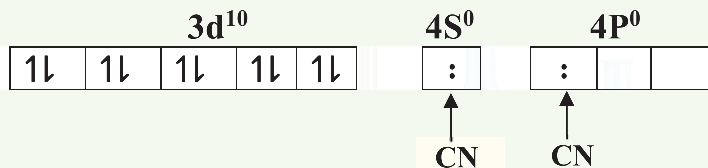


$(X) + (-2) = -1 \Rightarrow X = +1$

$_{29}Cu^{+}\ [Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4S^0$ $4P^0$

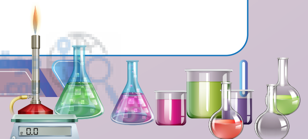


$[Cu(CN)_2]^{-1}\ [Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4S^0$ $4P^0$



التهجين من نوع: SP ، الشكل: خطي ، الصفة المغناطيسية هي: دايامغناطيسية

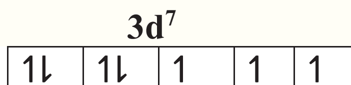
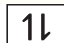
$[CN - Cu - CN]^{-1}$



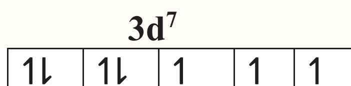
مثال / لنفرض أن للكوبلت (II) المعقد $[Co(L)_4]^{+2}$ حيث أن L يمثل ليكند أحادي المخلب ؟ اكتب تهجين هذا المعقد ؟ علماً بأن العدد الذري لـ Co = 27 ؟

ج:

$_{27}Co$ $[Ar]_{18}$ — $3d^7$ — $4S^2$ — $4P^0$

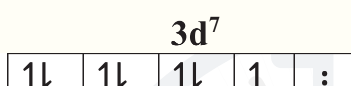

$_{27}Co^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^7$ — $4S^0$ — $4P^0$





الحالة الأولى: إذا كان الليكند L ضاغط قوي:

$[Co(L)_4]^{+2}$ — $3d^7$ — $4S^0$ — $4P^0$

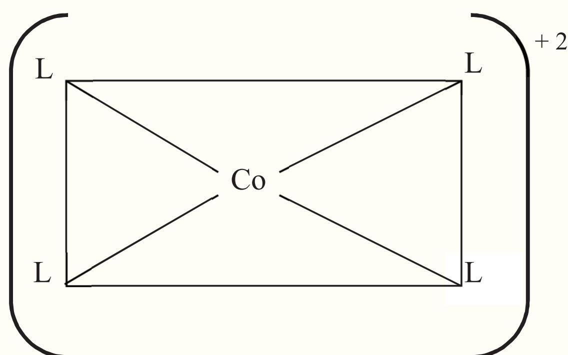




L L L L

التهجين من نوع dSP^2

الشكل مربع مستوي ، الصفة بارامغناطيسية



الحالة الثانية: إذا اعتبرنا أن (L) ليكند ضعيف:

$[Co(L)_4]^{+2}$ $[Ar]_{18}$ — $3d^7$ — $4S^0$ — $4P^0$

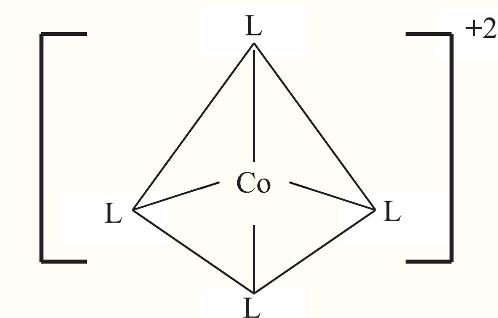




L L L L

التهجين من نوع: SP^3

الشكل: هرم رباعي الأوجه منتظم ، الصفة: بارامغناطيسية





الاعداد التناسقية والاشكال الهندسية المتوقعة

كما مر سابقاً تم معرفة العدد التناسقي على أنه يمثل عدد الذرات المرتبطة بشكل مباشر بالفلز المركزي ولهذا العدد علاقة بالشكل الهندسي المتوقع للمعقد التناسقي وسنتطرق الآن إلى الأعداد التناسقية من 2 إلى 4 في المركبات التناسقية:

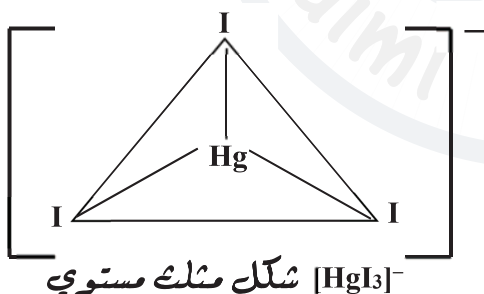
1) العدد التناسقي (2) : (التهجين من نوع sp والشكل الهندسي خطي) يعد العدد التناسقي (2) نادراً ومن الأمثلة التي تعبر عنه هو المعقد $[Ag(NH_3)_2]$ حيث يكون الشكل المتوقع لهذا المعقد هو الشكل الخطي $[NH_3 - Ag - NH_3]^+$ وكذلك الحال في معقدات النحاس (I) والفضة (I) والذهب (I) كما موضح أدناه:

$[CN - Ag - CN]^-$ $[Cl - Au - Cl]^-$ $[CN - Cu - CN]^-$





2) العدد التناسقي (3) : (التهجين من نوع sp^2 والشكل مثلث مستوي القاعدة) يعد هذا العدد التناسقي نادر أيضاً حيث يكون الشكل الهندسي لهذا النوع من المعقدات التي تمتلك هذا العدد التناسقي هو إما مثلث مستوي أو هرم ثلاثي القاعدة وكمثال على ذلك المعقد $[HgI_3^-]$ حيث يكون الشكل الهندسي لهذا الأيون المعقد السالب هو مثلث مستوي أما الأيون المعقد $[SnCl_3]^-$ فيكون شكل المعقد هو هرم ثلاثي القاعدة.

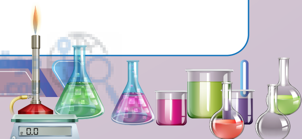


$[HgI_3]^-$ شكل مثلث مستوي



3) العدد التناسقي (4) : (التهجين اما sp^3 او dsp^3 والشكل اما هرم رباعي الأوجه او مربع مستوي)
يعد من أكثر الأعداد التناسقية شيوعاً ويكون لمعقداته أهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية بشكل رباعي الأوجه منتظم أو مربع مستو.



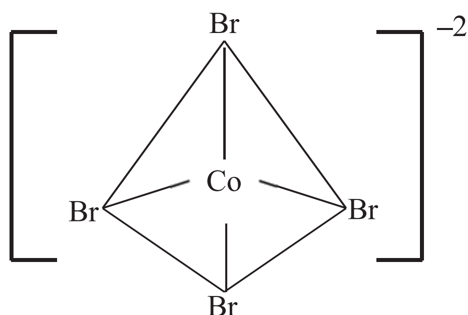


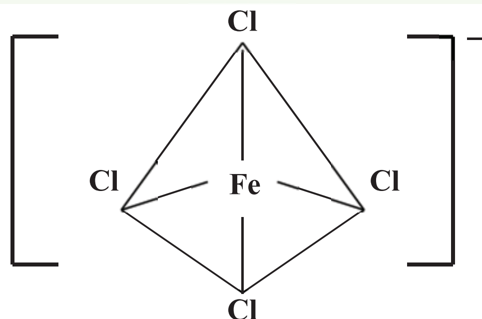
*** المعقدات التناسقية الآتية تكون شكل رباعي الأوجه منتظم:**









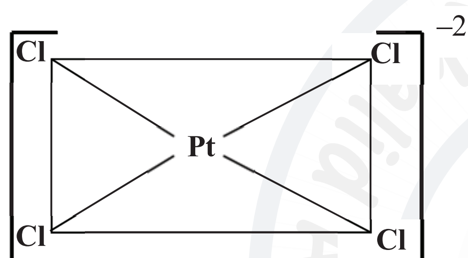


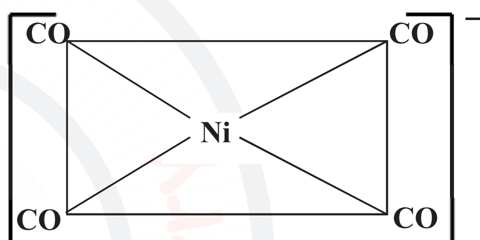
*** المعقدات الآتية تكون شكل مربع مستوي:**











س 5 – 10 ك/ 

واجب

$[CoCl_4]^{-2}$, $[Ni(dmg)_2]$, $[Co(CN)_4]^{-2}$, $[Zn(CN)_4]^{-2}$, $[ZnCl_2(NH_3)_2]$



الأعداد الذرية: Pd = 46 , Zn = 30 , Pt = 78 , Co = 27 , Ni = 28

آ) ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟ ، ب) ما الشكل الهندسي للمعقد ؟ ، ج) ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ وماذا؟ ، د) الزخم

ج:





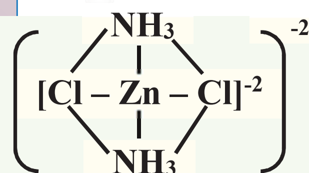


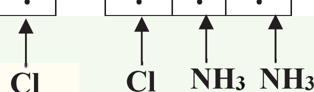












التهجين sp^3 ، هرم رباعي

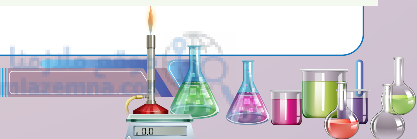


س 5 – 11ك/ اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ما هو عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية ؟ وما قيمة μ لكل منها ؟ علماً ان العدد الذري لـ Ni = 28 واجب



$[Ni(NH_3)_4]^{+2}$, $[Ni(H_2O)_4]^{+2}$

ج:



سؤال / إذا كان الزخم الزاوي $\mu = 5.9$ B.M للأيون المعقد $[Mn\ L_4]^{-2}$ علماً أن المنغنيز ثنائي التكافؤ و L ليكند أحادي المخلب فما هو: ١) شحنة الليكند L ، 2) الشكل الهندسي.

ج:

$2 + 4L = -2$
$4L = -4$
$L = -1$

$\mu = \sqrt{e(e+2)}$

$5.9 = \sqrt{e(e+2)}$ بتربيع الطرفين

$35 = e(e+2) \Rightarrow 35 = e^2 + 2e$

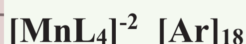
$e^2 + 2e - 35 = 0$

$(e-5)(e+7) = 0$

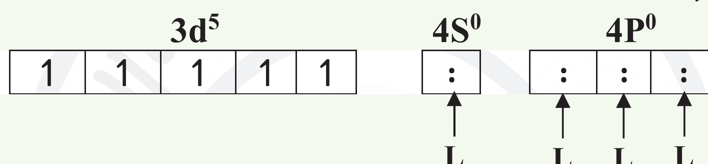
أما $e - 5 = 0 \Rightarrow e = 5$

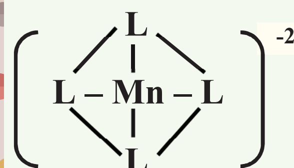
أو $e + 7 = 0 \Rightarrow e = -7$ (تهمل)

∴ عدد الالكترونات المنفردة $e^- = 5$



$[MnL_4]^{-2}$ $[Ar]_{18}$ 3d5 4S0 4P0





التهجين من نوع: SP^3 ، وشكل المعقد: رباعي الأوجه منتظم

الشكل الهندسي: هرم رباعي الأوجه

ملاحظة: اذا جعل ازدواج للالكترونات المنفردة فيجب الحصول على اوربيتال واحد فقط من اوربيتالات d أما اذا افرغ أكثر من اوربيتال فيعتبر السؤال خطأ لأنه ليس ضمن الضوابط.

مثال / بين نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقد $[Ni(dmg)_2]$ علماً بأن العدد الذري لل Ni = 28 ؟

ج:



$_{28}Ni\ [Ar]_{18}$ 3d8 4S2 4P0



$Ni + (-1 \times 2) = 0 \Rightarrow Ni = +2$



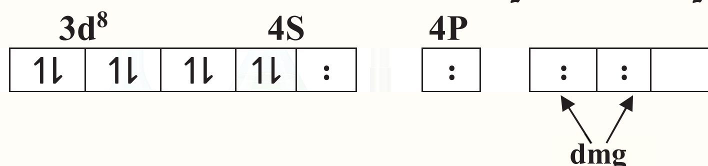
$_{28}Ni^{+2}$ $[Ar]_{18}$ 3d8 4S0 4P0



إن الليكند (dmg) هو ثنائي السن (يعطي مزدوجين من الالكترونات) وهو ضاغط قوي.



$[Ni(dmg)_2]$ $[Ar]_{18}$ 3d8 4S 4P



التهجين من نوع: dSP^2 ، الشكل الهندسي: مربع مستوي ، الصفة المغناطيسية هي: دايامغناطيسية



س 5 – 12 ك/ لنفرض أن النيكل (II) في المعقد الأيوني $[Ni(L)_4]^{-2}$ الليكند L يمثل ليكند أحادي المخلب ؟

جد: 1- شحنة الليكند L. 2- التهجين للذرة المركزية. 3- الزخم المغناطيسي.

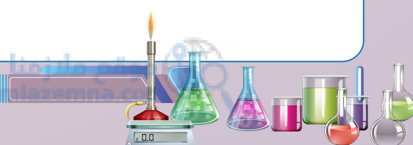
العدد الذري لـ Ni = 28

ج:

1) شحنة الايون = (عدد الليكندات × شحنتها) + شحنة الايون المركزي.

$2 + (2L) = -2$

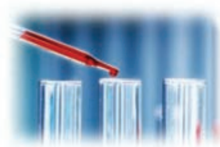
$L = -1 \Leftarrow 4L = -4$







6



الفصل السادس

طرائق التحليل الكيميائي



6

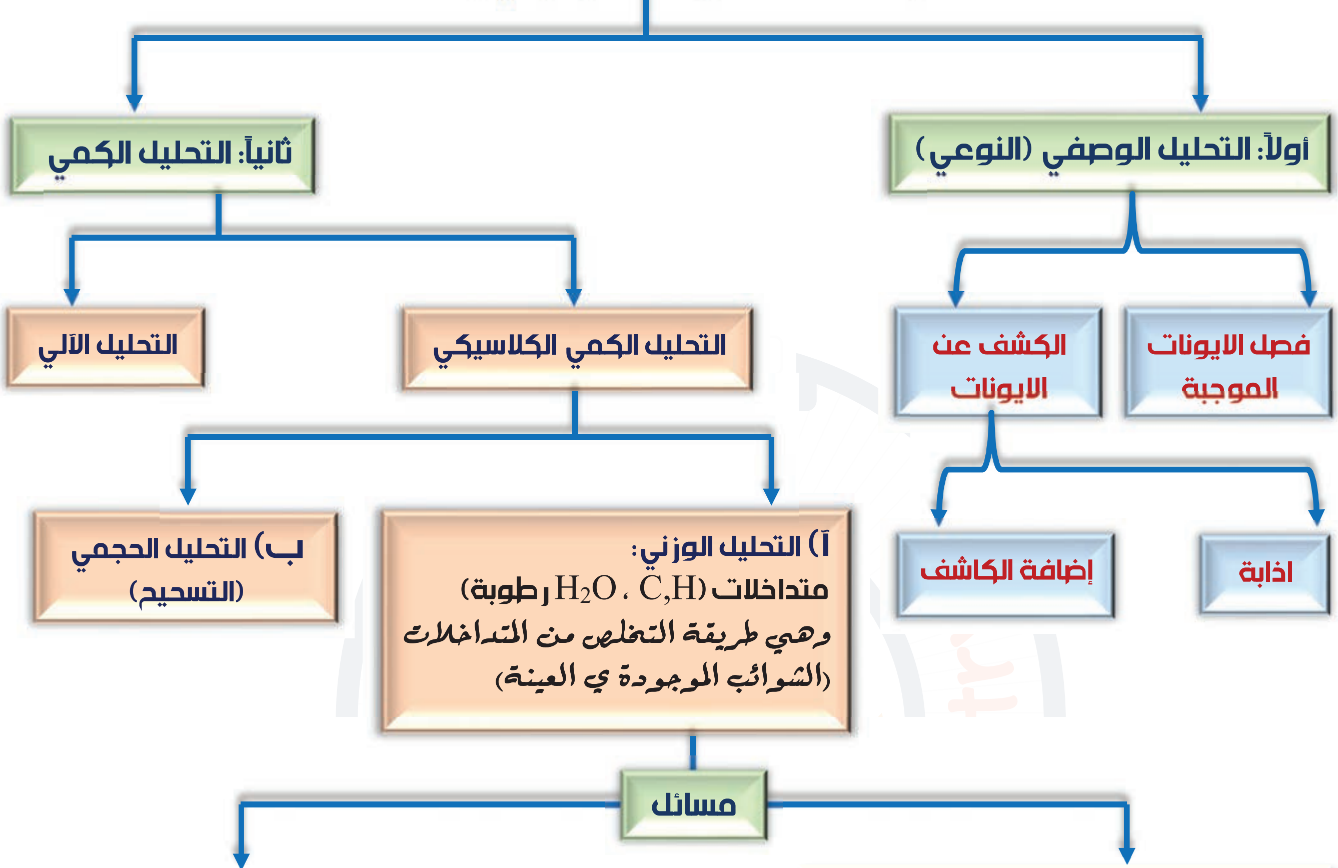






التحليل الكيميائي أو الكيمياء التحليلية:

تهتم بتشخيص العينة المراد تحليلها (التحليل الوصفي) وكذلك تعيين محتواها من المكونات (التحليل الكمي).



التطاير

وهي الطريقة الأولى في التحليل الوزني للتخلص من التداخلات في العينة ثم بعد ذلك حساب النسبة المئوية لها.

مباشر (حرق)

تعطى في السؤال كتلة الجزء المتطاير = mCO_2 ، mH_2O

(المطلوب) $\%C$ ، $\%H$

كيفية حيل مسائل المباشر

1) $n_{\text{متطاير}} = n_{\text{مكون}}$

2) $\frac{m_{\text{متطاير}}}{M_{\text{متطاير}}} = \frac{m_{\text{مكون}}}{M_{\text{مكون}}}$

3) $\%_{\text{للمكون}} = \frac{m_{\text{للمكون}}}{m_{\text{للعينة}}} \times 100\%$

غير مباشر

(المطلوب) $\%H_2O$

نتخلص من الرطوبة بالتسخين

الخطوات:

1) $m_{H_2O} = m_{\text{عينة قبل التسخين}} - m_{\text{عينة بعد التسخين}}$

2) $\% H_2O = \frac{m\,H_2O}{m_{\text{عينة}}} \times 100\%$

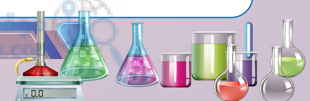
الترسيب

وهي الطريقة الثانية في التحليل الوزني تستخدم للتخلص من التداخلات (H_2O) ثم بعد ذلك اجراء الحسابات الكيميائية المطلوبة.

* العينة الغير نقية (ملح مائي)
* العينة النقية (ملح بدون ماء)
* المكون = المجهول في السؤال.

خطوات حل مسائل الترسيب

1) اذابة العينة الغير نقية بأكملها.
2) إضافة عامل مرسب (لترسيب العينة بدون ماء).
3) فصل الراسب بالترشيح.
4) غسيل للراسب بمحاليل خاصة.
5) تجفيف الراسب.
6) وزن الراسب (الصيغة الوزنية) .



أولاً: طرائق التحليل الوصفي (النوعي)

س/ ما الهدف من إجراء التحليل الوصفي للعينة؟

ج: أن الهدف من التحليل الوصفي للعينة هو:

1- معرفة هوية مكون واحد أو أكثر من مكونات العينة.

2- معرفة الأسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات (العناصر أو مجموعة العناصر) بعضها بالبعض الآخر.

س/ ما الخطوات التي تتضمن عملية التحليل الوصفي؟

ج: تتضمن عملية التحليل الوصفي خطوتين:

آ- فصل الأيونات بعضها عن البعض الآخر.

ب- الكشف عن وجود كل أيون من عدمه من خلالها إجراء تفاعلات كيميائية معروفة.

انتبه! للاطلاع

ندرس في هذه المرحلة عملية فصل بعض الأيونات عن المحلول الموجودة فيه.

ولأجل انجاز عمليات التحليل الوصفي لهذه الأيونات قسمت إلى عدد من المجاميع تمتاز كل مجموعة منها بأن لها عاملاً مرسباً فعند إضافته لها يقوم بترسيب أيونات تلك المجموعة وبالتالي فصلها بطريقة الترشيح عن بقية الأيونات الأخرى الموجودة في المزيج ثم إجراء عمليات الكشف عنها. وتقسم الأيونات الموجبة الأكثر شيوعاً إلى خمسة مجاميع كما في الجدول.

المجموعة	أيونات المجموعة	العامل المرسب لها	صيغ الراسب
I	Ag^{+} , Hg_2^{+2} , Pb^{+2}	حامض HCl المخفف	$AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$
II	Hg^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , sn^{+2} , Pb^{+2} Bi^{+3} , As^{+3} , Sb^{+3}	العامل المرسب H_2S بوجود HCl المخفف	Hgs , Cus , Cds , Sns , Pbs Bi_2S_3 , AS_2S_3, Sb_2S_3
A III	Al^{+3} , Cr^{+3} كروم , Fe^{+3}	NH_4OH هيدروكسيد الامونيوم بوجود NH_4Cl كلوريد الامونيوم	$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$
B	Ni^{+2} نيكل Zn^{+2} زنك Co^{+2} كوبلت Mn^{+2} منغنيز	كبريتيد الهيدروجين H_2S بوجود: NH_4OH NH_4Cl	Nis , Zns , Cos , Mns
IV	Ca^{+2} كالسيوم , Ba^{+2} باريوم , Sr^{+2} سترونيوم	العامل المرسب $(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4OH NH_4Cl	$CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$
V	Mg^{+2} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} امونيوم	تبقى في المحلول بدون ترسيب	

انتبه!

1) **علل:** يصنف أيون الرصاص Pb^{+2} ضمن المجموعتين I , II ؟

ج: وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص كبيرة نسبياً مما يسبب عدم ترسبه في بعض الأحيان بشكل تام عند إضافة HCl المخفف.

2) تتم عملية فصل الأيونات الموجبة الموجودة في محلول واحد بإضافة العامل المرسب لكل مجموعة وحسب الترتيب ابتدأ من المجموعة الأولى وصولاً إلى المجموعة الرابعة وبعد عملية الترسيب تفصل الأيونات المترسبة عن المحلول بالترشيح.

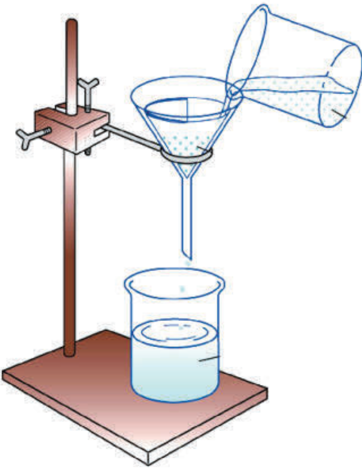
3) ثم يتم الكشف عن وجود كل أيون من عدمه من خلال إذابة المادة المترسبة ثم الكشف عنه في محلول.

علل: لماذا يُضاف كلوريد الأمونيوم مع هيدروكسيد الأمونيوم إلى محلول أيونات المجموعة الثالثة (A) عند ترسيبها؟

ج/ لتقليل تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول، وترسب هيدروكسيدات هذه الفلزات.



مثال 6 – 1/ كيف يتم الفصل بين أيونات الفضة والكادميوم والحديد III ؟



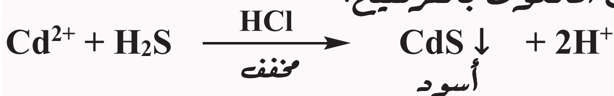
ج: أيون الفضة ضمن المجموعة الأولى وأيون الكادميوم ضمن المجموعة الثانية وأيون الحديد ضمن المجموعة الثالثة لذلك يمكن الفصل بين هذه الأيونات حسب الإضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجاميع:

1) يُضاف العامل المرسب للمجموعة الأولى (حامض HCl المخفف) فيتفاعل مع Ag^{+} ويرسبه بهيئة AgCl ويفصل الراسب بالترشيح بينما لا يترسب أيون الكادميوم وأيون الحديد بل تبقى ذائبة في المحلول.



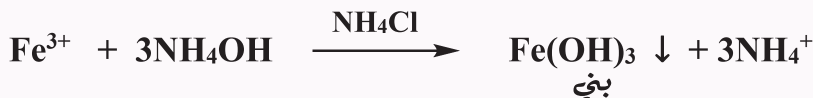
$$Ag^{+} + HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + H^{+}$$

2) يُمرر غاز كبرتيد الهيدروجين على المحلول المحمض لمزيج أيونات الكادميوم والحديد (III) فيترسب أيون الكادميوم بهيئة كبريتيد الكادميوم ويُفصل عن المحلول بالترشيح.



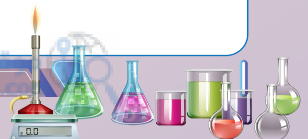
$$Cd^{2+} + H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl} \underset{\text{أسود}}{CdS\downarrow} + 2H^{+}$$

3) يبقى أيون الحديد III في المحلول لوحده يمكن ترسيبه بإضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم ومحلول كلوريد الامونيوم فيظهر راسب من هيدروكسيد الحديد III البني اللون.



$$Fe^{3+} + 3NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} \underset{\text{بني}}{Fe(OH)_3\downarrow} + 3NH_4^{+}$$





تمرين 1 – 6 / أكمل المعادلات الآتية:

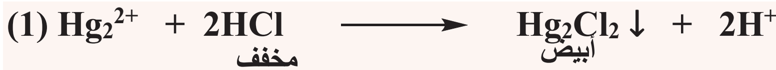

(1) $Hg_2^{2+} + HCl \longrightarrow$

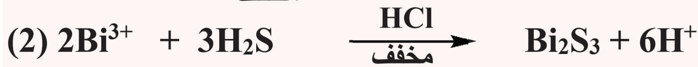

(2) $Bi^{+3} + H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl}$


(3) $Mn^{2+} + H_2S \xrightarrow[NH_4Cl]{NH_4OH}$


(4) $Al^{3+} + NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl}$

الجواب:


(1) $Hg_2^{2+} + 2HCl \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2H^+$
مخفف — أبيض


(2) $2Bi^{3+} + 3H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl} Bi_2S_3 + 6H^+$


(3) $Mn^{2+} + H_2S \xrightarrow[NH_4Cl]{NH_4OH} Mns + 2H^+$


(4) $Al^{3+} + 3NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} Al(OH)_3 + 3NH_4^+$

س6 -1 ك / كيف يمكن الفصل بين الأيونات الموجبة الأكثر شيوعاً؟

ج: يمكن الفصل بين الأيونات الموجبة بإضافة العوامل المرسبة لها حسب تسلسل مجاميعها وكما يأتي:

1) يضاف محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى مزيج أيونات المجموعة الأولى (Ag^+ , Hg_2^{+2}, Pb^{+2}) حيث تترسب على شكل كلوريدات هذه العناصر ثم تفصل عن المحلول بعملية الترشيح.

2) يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على الراشح (الذي يحوي أيونات المجاميع الأخرى) لترسيب أيونات المجموعة الثانية (Hg^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}, Sn^{+2}, Bi^{+3}, As^{+3} Sb^{+3}) على شكل كبريتيدات هذه العناصر ثم تفصل بالترشيح عن المحلول.

3) أ- يضاف محلول لمزيج من كلوريد الامونيوم NH_4Cl وهيدروكسيد الامونيوم NH4OH إلى الراشح لترسيب أيونات المجموعة الثالثة (A) (Al^{+3}, Cr^{+3}, Fe^{+3}) على شكل هيدروكسيدات هذه العناصر ثم تفصل عن المحلول بعملية الترشيح.
ب- يمرر غاز H_2S بوجود NH_4Cl و NH_4OH على الراشح المتبقي فترسب أيونات المجموعة الثالثة (B) (Mn^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}) على شكل كبريتيدات هذه العناصر ثم تفصل بالترشيح.

4) يضاف محلول كاربونات الامونيوم ($(NH_4)_2CO_3$) بوجود NH_4Cl و NH_4OH على الراشح فترسب عناصر المجموعة الرابعة (Ca^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2}) على شكل كاربونات هذه العناصر ثم تفصل بالترشيح عن المحلول.

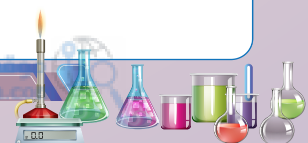
5) أن الراشح المتبقي يحتوي على أيونات المجموعة الخامسة (NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^+) تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب.





س6 – 2ك/ عدد الأيونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها، ثم بين كيف يمكن فصل أيون النحاس عن أيون الحديديك (Fe^{+3}) عند وجودهما في نفس المحلول ؟

س6 – 4ك/ (وزاري) كيف يمكن الفصل بين أيوني Hg^{+2} , Hg_2^{+2} ؟



عملية الكشف عن الأيونات

الكشف عن الايونات
- 1. اذابة
- 2. إضافة الكاشف

تجربة عملية لفصل وتحليل أيونات المجموعة الأولى

س/ كيف تتم عملية فصل وتحليل أيونات المجموعة I ؟

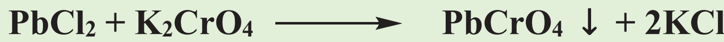
يتم فصل أيونات المجموعة الأولى (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{+2}) من المحلول وذلك بإمرار غاز HCl وترسيبها على هيئة كلوريدات ($AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$) ثم يتم الكشف عن كل أيون وفق الأسس الآتية.

1 الكشف عن أيون الرصاص Pb^{+2}

حفظ

أ- الإذابة: بإضافة الماء المغلي إلى مزيج الرواسب يتم إذابة الراسب $PbCl_2$ أولاً بينما لا يتأثر AgCl و Hg_2Cl_2 فيتم إزالة $PbCl_2$ عنها بسبب ذوبانه وفصله بعملية الترشيح.

ب- الكشف: يتم الكشف عن وجود الرصاص في الراشح بإضافة محلول كاشف كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 إليه ليتكون راسب أصفر من كرومات الرصاص $PbCrO_4$ في حال وجود الرصاص.



$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow PbCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

أصفر اللون

مهم

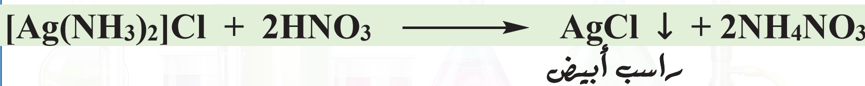
2 الكشف عن أيون الفضة Ag^+

أ- الإذابة: الراسب المتبقي يحتوي كلوريد الفضة وكلوريد الزئبق (I) ولفصلهما عن بعضهما يُضاف محلول الأمونيا المخفف (NH_3) حيث يذوب كلوريد الفضة وينتج مركب معقد ذائب هو كلوريد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2Cl$ يتم فصله بالترشيح:



$$AgCl + \underset{\text{المخفف}}{2NH_3} \longrightarrow [Ag(NH3)_2]\,Cl$$

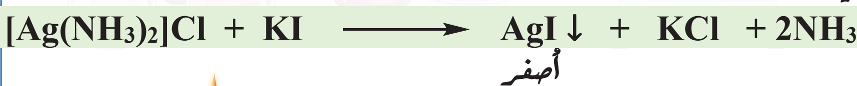
ب- الكشف: يمكن الكشف عن وجود الفضة في الراشح أما بإضافة حامض النتريك HNO_3 المخفف ليعطي راسب أبيض من كلوريد الفضة مرة ثانية.



$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \longrightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4NO_3$$

راسب أبيض

أو بإضافة يوديد البوتاسيوم KI ليعطي راسب أصفر من يوديد الفضة.



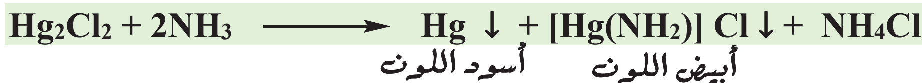
$$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI \longrightarrow AgI \downarrow + KCl + 2NH_3$$

أصفر



3 الكشف عن أيون الزئبق Hg_2^{+2}

أ- الإذابة: يتفاعل كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2 (I) مع محلول الأمونيا المضاف ليتحول إلى مزيج غير ذائب ذي لون أسود دلالة على وجود الزئبق.



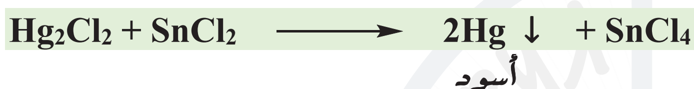
$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{أسود اللون}}{Hg\downarrow} + \underset{\text{أبيض اللون}}{[Hg(NH_2)]Cl\downarrow} + NH_4Cl$$

ثم يُضاف الماء الملكي (مزيج من $HCl + HNO_3$3) لتحويله إلى ملح ذائب من ($HgCl_2$).

ب- الكشف: ويمكن الكشف عن وجود الزئبق بإضافة محلول كلوريد القصدير II $SnCl_2$ الذي يحول المحلول إلى راسب أبيض Hg_2Cl_2 ثم يتحول بالتدريج إلى راسب أسود.

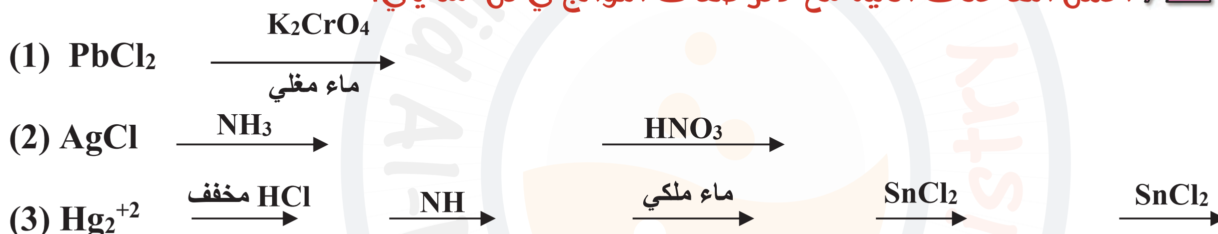


$$\underset{\text{كلوريد الزئبقيك}}{2HgCl_2} + \underset{\text{كلوريد القصديروز}}{SnCl_2} \longrightarrow \underset{\text{أبيض}}{Hg_2Cl_2\downarrow} + SnCl_4$$



$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow \underset{\text{أسود}}{2Hg\downarrow} + SnCl_4$$

س6 - 3ك/ أكمل التفاعلات الآتية مع ذكر صفات النواتج في كل مما يأتي:

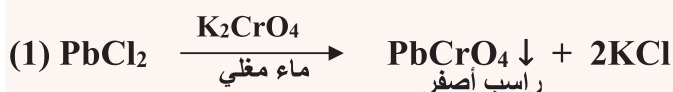


(1) $PbCl_2 \xrightarrow[\text{ماء مغلي}]{K_2CrO_4}$

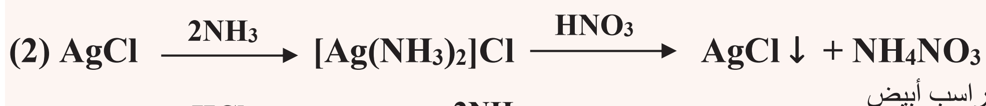
(2) $AgCl \xrightarrow{NH_3} \qquad \xrightarrow{HNO_3}$

(3) $Hg_2^{+2} \xrightarrow{\text{HCl مخفف}} \qquad \xrightarrow{NH} \qquad \xrightarrow{\text{ماء ملكي}} \qquad \xrightarrow{SnCl_2} \qquad \xrightarrow{SnCl_2}$

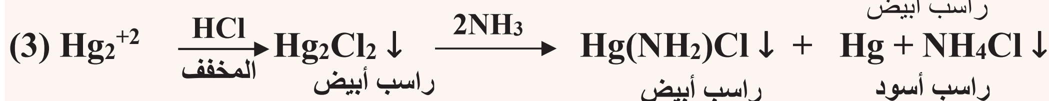
ج:



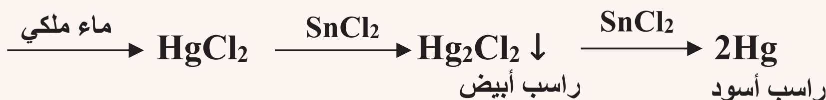
(1) $PbCl_2 \xrightarrow[\text{ماء مغلي}]{K_2CrO_4} \underset{\text{راسب أصفر}}{PbCrO_4\downarrow} + 2KCl$



(2) $AgCl \xrightarrow{2NH_3} [Ag(NH_3)_2]Cl \xrightarrow{HNO_3} \underset{\text{راسب أبيض}}{AgCl\downarrow} + NH_4NO_3$

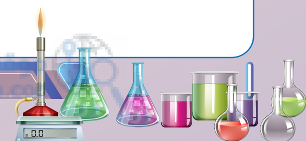


(3) $Hg_2^{+2} \xrightarrow[\text{المخفف}]{HCl} \underset{\text{راسب أبيض}}{Hg_2Cl_2\downarrow} \xrightarrow{2NH_3} \underset{\text{راسب أبيض}}{Hg(NH_2)Cl\downarrow} + \underset{\text{راسب أسود}}{Hg} + NH_4Cl\downarrow$



$\xrightarrow{\text{ماء ملكي}} HgCl_2 \xrightarrow{SnCl_2} \underset{\text{راسب أبيض}}{Hg_2Cl_2\downarrow} \xrightarrow{SnCl_2} \underset{\text{راسب أسود}}{2Hg}$





ثانياً: التحليل الكمي

س/ ما الهدف من التحليل الكمي؟

ج: تهدف عملية التحليل الكمي إلى الحصول على معلومات تخص كمية المكون (المادة المراد تحليلها) في كمية معينة من النموذج.

س/ عدد الخطوات التي تسبق عملية التحليل الكمي؟

ج: 1) **النمذجة**: ويقصد بها طريقة الحصول على نموذج يمثل العينة.

2) **إعداد النموذج**: يعد النموذج مختبرياً لغرض التحليل ويشمل ذلك طحن ومزج ومجانسة النموذج الصلب والتخلص من الرطوبة الموجودة فيه.

3) **قياس النموذج**: معرفة كتلة وحجم النموذج الذي تجري عليه عملية التحليل.

4) **إذابة النموذج**: باستعمال مذيب مناسب له القابلية على إذابة جميع أجزاء النموذج ولا يسبب خسارة في كمية المكون المراد تقديره.

5) **فصل المواد المتداخلة**: هناك عدد محدود من المواد لها صفات كيميائية أو فيزيائية يعتمد عليها في عمليات التقدير الكمي.

التحليل الكمي يقسم إلى:

1) **التحليل الكمي (الكلاسيكي) يقسم إلى:**

أ) التحليل الوزني (قياس الكتل). ، ب) التحليل الحجمي (قياس الحجوم في عملية التحليل).

2) **التحليل الآلي.**

المتداخلات: هي المواد أو العناصر التي يؤدي وجودها في العينة إلى عدم إمكانية التقدير المباشر لأحد مكوناتها.

أ التحليل الوزني Gravimetric analysis

تعتمد عملية التحليل الوزني على عزل وقياس كتلة مادة ذات تركيب كيميائي معلوم تكون ذات صلة كيميائية بالمكون المراد تقديره بشكل نقي وكمي وتتم عملية العزل المقصودة من العينة المراد تقديرها.

س/ علام تعتمد عملية التحليل الوزني؟

ج: 1- عزل العينة. (معناها استخلاص العينة). 2 - قياس كتلة العينة.

3- تكون العينة ذات صيغة كيميائية معلومة.

(بصورة عامة فإن معظم عمليات التحليل الوزني تعتمد على تحويل المكون المطلوب إلى مركب نقي ومستقر كيميائياً وبشكل قابل للقياس الوزني).



س/ كيف يمكن عزل العينة (التي تحتوي المكون المراد تقديره) في عملية التحليل الوزني؟

ج: يتم عزل العينة بعدة طرق وهي:
1) التطاير. 2) الترسيب الكيميائي. 3) الترسيب الكهربائي. 4) طرق فيزيائية أخرى.



أولاً: طريقة التطاير: هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني التي تعتمد على إزاحة المكون المتطاير الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته بطريقة مباشرة أو غير مباشرة.

س/ كيف يمكن إزاحة المكون المتطاير الذي يتحول إلى حالة غازية أو بخارية ؟

ج: أ) **طريقة التطاير الغير مباشرة**: وتعني عملية الحرق البسيطة (التسخين إلى درجات حرارة عالية) التي تجري في الهواء، حيث يتم إيجاد كتلة المكون المتطاير حسب الآتي.

$$m_{\text{المادة المتطايرة}} = m_{\text{العينة قبل التسخين}} - m_{\text{العينة بعد التسخين}}$$

ب) **طريقة التطاير المباشرة**: وتعني معاملة العينة مع كواشف كيميائية تحول جميع أجزاء العينة إلى حالة متطايرة مع ترك المكون المراد تحليله بحالة غير متطايرة. بعد ذلك تمتص المادة المتطايرة في وسط مناسب ويتم إيجاد كتلتها حسب القانون التالي.

$$n_{\text{(المتطاير)}} = n_{\text{(المكون)}}$$

* يتم تسخين كتلة معلومة من كلوريد الباريوم المائية $BaCl_2.2H_2O$ ويتم امتصاص بخار الماء في وسط مناسب ثم إيجاد كتلته ((تطاير مباشر)).

* أو إجراء عملية التسخين في جو مفتوح حيث يسمح لبخار الماء بالتطاير في الهواء ثم يتم وزن الجزء الغير متطاير $BaCl_2$ وإيجاد كتلة الماء من الفرق الحاصل في كتلة العينة قبل وبعد عملية التطاير ((تطاير غير مباشر)).

مثال 6 – 2/ تم تحليل عينة كتلتها 1.451g من $BaCl_2.2H_2O$ بالتسخين إلى درجة حرارة 125C وبعد التبريد في محيط جاف وجد أن كتلة الجزء الغير متطاير من $BaCl_2$ يساوي 1.236g احسب النسبة المئوية لماء التبلور (غير مباشر).

ج:



$$BaCl_2.2H_2O \xrightarrow{125C} BaCl_2 + 2H_2O$$

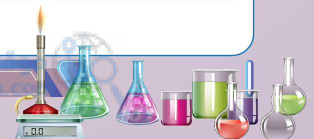
العينة قبل التسخين   العينة بعد التسخين   الجزء المتطاير

$$m\,H_2O = m_{\text{العينة قبل التسخين}} - m_{\text{العينة بعد التسخين}}$$

$$m\,H_2O = 1.451 - 1.236 = 0.215g$$

$$\%\ H_2O = \frac{m\,H_2O}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$\therefore\ \%\ H_2O = \frac{0.215\ g}{1.451\ g} \times 100\% = 14.81\ \%$$



مثال 6 – 3/ تم تحليل عينة غير نقية مركب عضوي لمعرفة النسبة المئوية للكاربون فيه بطريقة التطاير المباشرة. فبعد حرق mg15.24 من المركب بوجود الاوكسجين وامتصاص CO_2 وجد أن كتلة CO_2 المتحررة تساوي mg22.36 احسب النسبة المئوية للكاربون. وأن الكتلة المولية
$\{CO_2 = 44\ g/mol \ ,\ C = 12\ g/mol\}$

ج: المكون = المجهول في السؤال

$$\underset{\text{مكون}}{C} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{متطاير}}{CO_2}$$

$$n_{(\text{المكون})} = n_{(\text{المتطاير})}$$

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}$$

$$(\text{مجهولة})\ m_C = 22.36\ mg \times \frac{12\ g/mol}{44\ g/mol}$$

$$m_C = 6.1\ mg$$

$$\%\ \text{المكون} = \frac{m\ \text{المكون}}{m\ \text{العينة}} \times 100\% \Rightarrow \%\ C = \frac{6.1\ mg}{15.24\ mg} \times 100\% = 40\%$$

س 6 – 7 ك/ عند حرق mg 5.7 من مركب عضوي ونتج mg 14.4 من CO_2 و mg 2.5 H_2O احسب النسبة المئوية للكاربون والهيدروجين.
وأن الكتل المولية $\{H_2O = 18 \ ,\ H_2 = 2 \ ,\ CO = 44 \ ,\ C = 12\}$ g/mol

ج: **العينة:** هي عبارة عن مركب عضوي يتكون من مكونين أساسيين هما (H , C).
المكون الأول: هو الكاربون ناتج احتراقه هو CO_2 .

$$(\text{مكون})\ n_C = (\text{المتطاير})\ n_{CO_2}$$

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}$$

$$m_C = 14.4 \times \frac{12\ g/mol}{44\ g/mol} \Rightarrow m_C = 3.9\ mg$$

$$\%\ C\ (\text{المكون}) = \frac{m_C}{m\ \text{العينة}} \times 100\% \Rightarrow \frac{3.9\ mg}{5.7\ mg} \times 100\% = 68.41$$

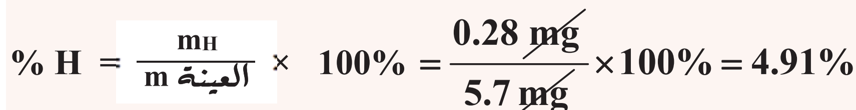
المكون الثاني: هو الهيدروجين. ، * نحسب كتلته أولاً:

$$n_{H_2} = n_{H_2O} \quad , \quad \frac{m_H}{M_H} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$$(\text{مكون})\ m_H = (\text{الراسب})\ mH_2O \times \frac{\text{الكتلة المولية لـ } H}{\text{الكتلة المولية لـ } H_2O}$$

$$m_{H_2} = 2.5 \times \frac{2}{18} \Rightarrow m_{H_2} = 0.28\ mg$$

$$\%\ H = \frac{m_H}{m\ \text{العينة}} \times 100\% = \frac{0.28\ mg}{5.7\ mg} \times 100\% = 4.91\%$$





تمرين 6 – 2/ تم تحليل عينة غير نقية (سبيكة النيكروم)(عنصري النيكل والكروم) بحرق g1.4 منها بوجود الأوكسجين وجد أن كتلة CO_2 المتطاير mg2.2 احسب النسبة المئوية للكاربون. علماً أن:

$M_C = 12\ g/mol$ ، $M_{CO_2} = 44\ g/mol$

ج:

$$m_{CO_2} = 2.2\times10^{-3} = 22\times10^{-4}\,g$$

$$n_C = n_{CO_2}$$

مكون   متطاير

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}$$

$$\frac{m_C}{12} = \frac{22\times10^{-4}}{44}$$

$$m_C = 6\times10^{-4}$$

$$\% = \frac{6\times10^{-4}}{1.4}\times100\%$$

$$= 0.043\%$$

سؤال خارجي (وزاري)/

عند حرق mg 5.7 من مركب عضوي هيدروكاربوني (يتكون من H و C بنسبة 100%) ينتج من عملية احتراقه التام mg 15.675 من غاز CO_2. أحسب النسبة المئوية (تطاير غير مباشر) للهيدروجين في المركب. علماً ان الكتل المولية $C = 12\ g/mol$, $CO_2 = 44\ g/mol$.

ج:

مكون $n_C = n_{CO_2}$ متطاير

مكون $\frac{m}{M} = \frac{m}{M}$ متطاير

$$\frac{m_C}{12} = \frac{15.675}{44}$$

$$m_C = \frac{12\times15.675}{44} = 4.275$$

$$\%\,C\ (\text{المكون}) = \frac{m\ \text{مكون}}{m\ \text{العينة غير النقية}}\times100\%$$

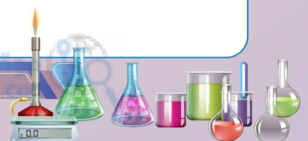
$$= \frac{4.275}{5.7}\times100 = 75\%$$

$$\%H + \%C = 100$$

$$\%H = 100 - \%C$$

$$= 100 - 75 = 25\%$$





ثانياً: طريقة الترسيب: (عرف)

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني المعتمدة على تحويل المكون المراد تقديره في العينة إلى مركب نقي ومستقر كيميائياً ذو صيغة كيميائية معلومة قابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب.

س/ علام تعتمد طريقة الترسيب ؟

ج: 1- تحويل المكون الموجود في العينة إلى مركب نقي ومستقر كيميائياً.
2- أن يكون ذو صيغة كيميائية معلومة.

س/ عدد خطوات عملية الترسيب//

ج: 1) إذابة العينة.
2) ترسيب المكون المراد تقديره من محلول العينة.
3) فصل وعزل الراسب.
4) غسل الراسب.
5) تجفيف الراسب.
6) وزن الراسب.

س/ عدد الشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل؟

ج: 1) أن لا تؤثر على ذوبانية الراسب بل تساعد على ذوبان الملوثات فقط.
2) أن لا تكون مركبات متطايرة مع الراسب.
3) أن يكون المحلول المستعمل لغسل الراسب سهل التطاير للتخلص منه لاحقاً.

س (وزاري)/ ما هي العوامل التي تؤدي إلى نجاح عملية التحليل الوزني؟

ج: 1) أن يكون الراسب المتكون ذو قابلية ذوبان قليلة جداً (علل) لأجل عدم حصول خسارة للمكون المراد تقديره عند جمعه بعملية الترشيح (ج) .
2) أن يتمتع الراسب بصفات فيزيائية مناسبة وهذا يتطلب أن تكون دقائق الراسب ذات حجم كبيرة نسبياً.
3) إمكانية تحويل الراسب إلى مادة نقية غير ملوثة وذات صيغة كيميائية معلومة.

س/ علام تعتمد عملية فصل الراسب عن محلول الترسيب؟

ج: تعتمد على حجم دقائق الراسب المتكون. فالراسب ذو الدقائق الكبيرة يفصل بشكل تام وبسرعة وبسهولة كما أنه يكون أقل عرضة للتلوث من محيط الترسيب.

س/ أيهما أفضل الراسب ذو الدقائق الكبيرة أم الصغيرة ولماذا؟

ج: الراسب ذو الدقائق الكبيرة أفضل لأنها:
1) قليلة التلوث في محيط الترسيب.
2) لا تنفذ من مسامات ورقة الترشيح فيمكن فصلها بسهولة وبسرعة.





س/ ما العوامل المؤثرة على عملية الترسيب؟

س/ ما العوامل المؤثرة على حجم دقائق الراسب؟

ج: 1) **طبيعة الراسب وتركيبه الكيميائي**: حيث أن بعض المواد شحيحة الذوبان مثل $BaSo_4$ تميل إلى تكوين راسب بلوري عند مقارنتها مع مواد أخرى مثل Agcl وتحت نفس الظروف التي تجري بها عملية الترسيب.

2) **ذوبانية الراسب**: فالرواسب ذات الذوبانية العالية تميل إلى تكوين رواسب بلورية والعكس صحيح.

علل/وزاري / ما تأثير درجة الحرارة على ذوبانية معظم الرواسب أثناء عملية الترسيب؟

3) **درجة الحرارة**: يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة ذوبانية الرواسب وتكوين راسب متبلور ويعني ذلك بطء الترسيب وإتاحة الوقت اللازم لبناء البلورات.

4) **تركيز المواد التي تشترك في عملية الترسيب**:

يفضل إجراء عملية الترسيب من محاليل مخففة مع إضافة محلول العامل المرسب ببطء وتحريك مستمر لمحلول الترسيب للحصول على راسب متبلور.

المعامل الوزني GF للمكون

(عرف) هو النسبة بين الكتلة المولية للمكون إلى الكتلة المولية للصيغ الوزنية (للراسب) على شرط أن تحتوي الصيغتين على نفس العدد من ذرات العناصر.

* (المضاعف المشترك البسيط بأبسط صيغة عددية).

$$\text{GF (المعامل الوزني للمكون)} = \frac{M\,(g/mol)(\text{مكون}) \times a}{M\,(g/mol)\,(\text{راسب}) \times b}$$

حيث أن: a , b تمثل عدد ذرات العنصر الموجود في المكون والراسب.

المعامل الوزني بدون وحدات

$$Gf = \frac{m\,(\text{المكون})}{m\,(\text{العينة})}$$

$$m\,(\text{المكون}) = m\,\text{الراسب} \times GF$$

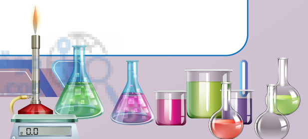
$$\text{النسبة المئوية للمكون\%} = \frac{m\,(\text{المكون})}{m\,(\text{الراسب})} \times 100\,\%$$

ملاحظات مهمة

1- المجهول في السؤال يعتبر المكون دائماً.

2- الصيغة الوزنية (الراسب) تمثل العينة النقية.

3- صيغة الترسيب تمثل صيغة العينة الغير نقية.



مثال/ جد المعامل الوزني للكلور في كلوريد الفضة AgCl وأن الكتلة المولية لكل من الكلور وكلوريد الفضة هي على التوالي (35.5 , 143.5) بوحدة g/mol

ج:

$$GF_{(المكون)\ Cl} = \frac{M\ Cl \times a}{M\ Agcl \times b} = \frac{35.5 \times 1}{143.5 \times 1} = 0.25$$

* اذا تساوت عدد الذرات للعناصر أي اعداد كانت نعوض b , a = 1).

مثال/ جد المعامل الوزني لـ Fe_3O_4 في Fe_2O_3 وأن الكتلة المولية لـ

Fe_2O_3 = 160 g/mol ، Fe_3O_4 232 = g/mol

ج:

$$GF_{Fe_3O_4\ (مكون)} = \frac{M\ Fe_3O_4 \times a}{M\ Fe_2O_3 \times b} = \frac{232 \times 2}{160 \times 3} = \frac{464}{480} = 0.966$$

س (وزاري)/ احسب المعامل الوزني لـ $Na_5P_3O_{10}$ (M = 368 g/mol) في $Mg_2P_2O_7$ (M = 222 g/mol)

ج:

$$GF = \frac{M_{Na_5P_3O_{10}} \times a}{M_{Mg_2P_2O_7} \times b} = \frac{368 \times 2}{222 \times 3} = 1.11$$

س/ احسب المعامل الوزني للحديد M = 56 g/mol في Fe_2O_3 M = 160 g/mol

ج:

$$GF = \frac{M_{Fe} \times a}{M_{Fe_2O_3} \times b} = \frac{56 \times 2}{160} = 0.7$$

س/ احسب المعامل الوزني للألمنيوم في Al_2O_3 إذا علمت أن الكتلة المولية (للألمنيوم = 27 و Al_2O_3 = 102) بوحدة g/mol

ج:

$$GF = \frac{M_{Al} \times a}{M_{Al_2O_3} \times b} = \frac{27 \times 2}{102} = 0.52$$

س 9 – 13 ك/ احسب المعامل الوزني لـ Pb_3O_4 في الصيغة PbO_2 وأن الكتل المولية (PbO_2 = 239 , Pb_3O_4 = 685) g/mol

ج:

$$GF == \frac{685 \times 2}{239 \times 3} = \frac{1760}{717} = 2.4$$

مثال/ تم ترسيب g3.164 من اوكزالات الكالسيوم ثم إحراقها بشكل تام. ما كتلة أوكسيد الكالسيوم (CaO) الناتجة من عملية الاحتراق ؟ وأن الكتلة المولية (CaO = 56 , CaC_2O_4 = 128) بوحدة g/mol

ج: نبدأ الحل بحساب المعامل الوزني للمكون (CaO) في الراسب CaC_2O_4

$$GF_{(المكون)\ CaO} = \frac{M\ CaO \times a}{M\ CaC_2O_4 \times b} = \frac{56 \times 1}{128 \times 1} = 0.4375$$

$$m_{CaO} = m_{الراسب} \times GF = 3.164 \times 0.4375 = 1.384\ g$$



س 6 – 6 ك/كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب 1.67g من يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ ؟ الكتل الذرية (K = 39 , Pb = 207 , O = 16 , I = 127)

ج: 1.283g

مثال/ تم ترسيب محتوى الألمنيوم الموجود في عينة كتلتها 0.764g بعد إذابتها على هيئة $Al_2O_3.XH_2O$ باستعمال محلول الأمونيا NH_4OH وبعد فصل الراسب المتكون تم تجفيفه ليتحول إلى Al_2O_3 وجد أن كتلة Al_2O_3 = 0.127 g .

١ـ عين صيغة الترسيب والصيغة الوزنية.

2ـ هل يمكن استعمال صيغة الترسيب كصيغة وزنية ؟

3ـ احسب النسبة المئوية لأوكسيد الألمنيوم في العينة إذا علمت أن الكتلة المولية :

{ للالمنيوم = 27 g/mol و Al_2O_3 102 = g/mol } (مهم)

٤ـ احسب النسبة المئوية للألمنيوم في العينة.

ج: 1- صيغة الترسيب تحتوي على ماء $Al_2O_3.XH_2O$ ، أما الصيغة الوزنية بدون ماء وهي Al_2O_3.

2- كلا (بسبب وجود التداخلات (الماء) والذي يؤدي الى عدم إمكانية التقدير المباشر للمكون.

3- المكون هو أوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 كتلة معلومة= 0.127g

وكتلة العينة معلومة = 0.764 g .

$$\%\,Al_2O_3\ (\text{المكون}) = \frac{m\ Al_2O_3\ (\text{المكون})}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.127}{0.764} \times 100\% = 16.6\% \simeq 17\%$$

4- الألمنيوم يعتبر المكون الثاني وأوكسيد الألمنيوم يعتبر الراسب.

*كتلة الألمنيوم مجهولة. *يحسب العامل الوزني للألمنيوم (المكون).

$$GF_{(Al)} = \frac{M\ Al \times a}{M\ Al_2O_3 \times b} = \frac{27 \times 2}{102 \times 1} = 0.529$$

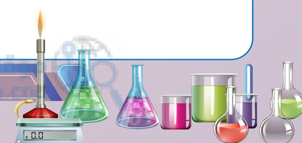
$$GF = \simeq 0.53$$

$$m_{Al}\ (\text{المكون}) = m\ \text{الراسب}\ Al_2O_3 \times GF\ \text{العامل الوزني}$$

$$= 0.127 \times 0.53$$

$$m_{Al} = 0.06731\ g$$

$$\%Al\ \text{للمكون} = \frac{m\ (\text{المكون})}{m\ \text{العينة}}\ 100\% = \frac{0.06731}{0.764} = 8.8\ \%$$



س 6 – 16 ك/ (مهم جداً)

تم تحليل أحد هاليدات الباريوم $BaX_2.2H_2O$ (حيث X تعني هالوجين) بطريقة وزنية بإذابة 0.266g من هذا الملح في 200mL ماء مقطر وإضافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك لاتمام ترسيب الباريوم على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ إذا علمت إن كتلة الراسب الناتجة = 0.254g ، ما نوع الهالوجين التي تمثله X في الصيغة (احسب الكتلة الذرية للهالوجين X) إذا علمت أن الكتلة المولية لـ:

{18 g/mol = للماء} ، {233 g/mol = $BaSO_4$} ، {137 g/mol = Ba}

ج: المكون هو $BaX_2.2H_2O$ الراسب هو $BaSO_4$ كتلته معلومة بحسب العامل الوزني للمكون.

$$m_{\text{المكون}} (BaX_2.2H_2O) = m_{\text{الراسب}} (BaSO_4) \times GF_{\text{العامل الوزني}}$$

$$0.266 = 0.254 \times GF_{\text{للمكون}}$$

$$GF = \frac{0.266}{0.254} = 1.047 \simeq 1.05$$

$$GF_{\text{للمكون}} (BaX_2.2H_2O) = \frac{M\ BaX_2.2H_2O \times a}{M\ BaSo_4 \times b}$$

$$1.05 = \frac{M\ BaX_2.2H_2O \times 1}{233 \times 1}$$

$$M_w (BaX_2.2H_2O) = 1.05 \times 233 = 244.65 \sim 244\ g/mol$$

$$M_w (BaX_2.2H_2O) = (137 \times 1) + (2x) + (18 \times 2)$$

$$244 = 137 + 2x + 36$$

$$244 - 137 - 36 = 2x$$

$$71 = 2x \Rightarrow x = \frac{71}{2} = 35.5\ g/mol = x = cl$$

حفظ

∴ الصيغة $BaCl_2.2H_2O$

Note

في هذا النوع من المسائل اذا كان المطلوب في السؤال موجود داخل صيغة مركب فيعتبر هذا المركب هو المكون ويتم حل السؤال كالاتي:

1- يتم إيجاد الكتلة المولية للمركب الذي يحتوي على المجهول (المكون) من خلال قوانين الموضع.

2- نطبق قانون الكتلة المولية لإيجاد المجهول في السؤال.



س/ احسب النسبة المئوية لمبيد الحشرات $C_{14}H_9Cl_5$ (DDT) في عينة غير نقية تم تحليل 0.74g منها وزنياً لتعطي 0.253 g من AgCl علماً أن الكتلة المولية لـ Agcl 143.5 = g/mol ، الكتلة المولية لـ $C_{14}H_9Cl_5$ = 354.5 g/mol

ج: المكون هو $C_{14}H_9Cl_5$ ، الراسب هو AgCl

كتلة المكون مجهولة والعامل الوزني مجهول يحسب أولاً.

$$GF_{C_{14}H_9Cl_5} \text{ (العامل الوزني للمكون)} = \frac{M\ C_{14}H_9Cl_5 \times a}{M\ Agcl \times b} = \frac{354.5 \times 1}{143.5 \times 5} = 0.49$$

$$GF \simeq 0.5$$

$$m_{\text{المكون}} = m_{\text{الراسب}} \times GF$$

$$m_{C_{14}H_9Cl_5 \text{ مجهولة}} = 0.253 \times 0.5$$

$$= 0.1265\ g$$

$$\%\ C_{14}H_9Cl_5 = \frac{m\ (\text{المكون})}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.1265}{0.74} \times 100\%$$

$$\%\ C_{14}H_9Cl_5\ (DDT) = 17\%$$

معاملة

نموذج

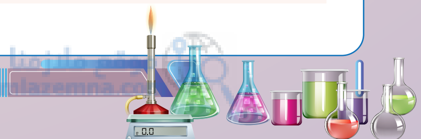
تحليل — العينة غير نقية

مركب عضوي

س 6 – 17 ك/

تمت إذابة 0.5g من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم NaI (M = 150 g/mol) في الماء وإضافة زيادة من نترات الفضة لترسيب أيون اليوديد تم الحصول على 0.744 g من AgI = (M = 235 g/mol) احسب النسبة المئوية لـ NaI في الملح الغير نقي.

ج: 95%



س/ تمت معاملة عينة غير نقية 120mg من مركب عضوي مع حامض النتريك ، ثم أضيف إلى محلول النموذج الناتج كمية من نترات الفضية لترسيب محتوى المركب من الكلور كمياً على هيئة كلوريد الفضة AgCl. احسب النسبة المئوية للكلور Cl (M = 35.5 g/mol) في المركب إذا علمت أن كتلة كلوريد الفضة المترسبة بلغت 153mg . الكتلة المولية لـ AgCl = 143.5 g/mol

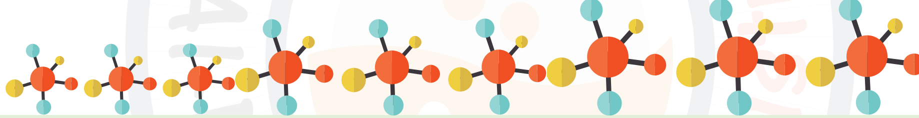
وزاري

ج: 31.49%

ب التحليل الحجمي Volumetric Analysis

س/ علام تعتمد عملية التحليل الحجمي؟

ج: تعتمد بالأساس على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول لكاشف كيميائي ذو تركيز معلوم بدقة عند تفاعله كمياً مع محلول آخر يحتوي المكون المطلوب.



يدعى المحلول الأول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي ويمكن حساب كمية المكون حسب علاقة التسحيح $M_2V_2 = M_1V_1$ أو $N_1V_1 = N_2V_2$ ويكون التركيز بالمولارية أو النورمالية. (للاطلاع)

س/ ما هي الشروط اللازم توفرها في المادة القياسية ؟ مهم

ج/ 1- أن تكون ذات نقاوة عالية.
2- أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي ولا تتأثر بالضوء.
3- يفضل أن يكون لها كتلة مكافئة عالية لتقليل نسبة الخطأ المحتمل.
4- أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل في عملية التحليل.
5- أن لا تكون سامة.
6- ان تكون رخيصة الثمن ومتوفرة.

عملية التسحيح Titration

التسحيح: هي الإضافة التدريجية لمحلول قياسي معلوم التركيز موضوع في السحاحة (Burete) ومثبت الحجم إلى محلول آخر مجهول التركيز ومعلوم الحجم موضوع في دورق مخروطي (ايرلنماير) ويُضاف له أحد الدلائل indicators ويستمر ذلك حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ ويمكن ملاحظة التغير اللوني بشكل واضح وعندها توقف عملية التسحيح (نقطة نهاية التفاعل).

مهم



س/ ما هي الشروط اللازمة في التفاعلات الكيميائية بين محاليل الكواشف القياسية ومحاليل المكونات المطلوب تقديره ؟

ج/ 1- أن يكون التفاعل بسيط يمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية.
2- أن يكون التفاعل باتجاه واحد (تفاعل تام).
3- أن يكون سريع جداً.
4- أن تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل.

أنواع تفاعلات التسحيح

1. تفاعلات حامض - قاعدة (التعادل).
2. تفاعلات الأكسدة - الاختزال.
3. تفاعلات الترسيب.
4. تفاعلات تكوين معقد.

المحلول القياسي: هو المحلول الذي يحوي حجم معين منه على كتلة معلومة من الكاشف المذاب فيه ويكون على نوعين:

س/ ما الفرق بين المحلول القياسي الاولي والمحلول القياسي الثانوي؟

أ- المحلول القياسي الأولي: ويتم الحصول عليه من إذابة كتلة معلومة من مادة قياسية لها درجة عالية من النقاوة في حجم معلوم من الماء المقطر (المذيب).

ب- المحلول القياسي الثانوي: هو المحلول ذو تركيز تقريبي ويتم الحصول عليه من إذابة كتلة معلومة من مادة غير قياسية (غير نقية) في حجم معلوم من الماء ومعايرته مع تركيز معلوم من مادة قياسية أولية.

الدلائل: هي مواد كيميائية لا تشترك في تفاعل التسحيح بل يتغير لونها أو احد صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند أو بالقرب من نقطة التكافؤ النظرية.

نقطة التكافؤ: هي النقطة التي تتكافئ عندها كمية المادة القياسية مع كمية المادة المجهولة.

نقطة نهاية التفاعل: هي النقطة التي يكتمل فيها التفاعل بين المادة القياسية والمادة المجهولة وتحدد باستخدام أحد الدلائل.

انتبه؟!!

1- عملية التسحيح تعني معادلة محلول (حامضي أو قاعدي).
2- في التسحيح هنالك محلولين أحدهما قياسي (معلوم الحجم والتركيز)، والثاني مجهول (أما الحجم أو التركيز أو الاثنين معاً).

طريق التعبير عن التركيز

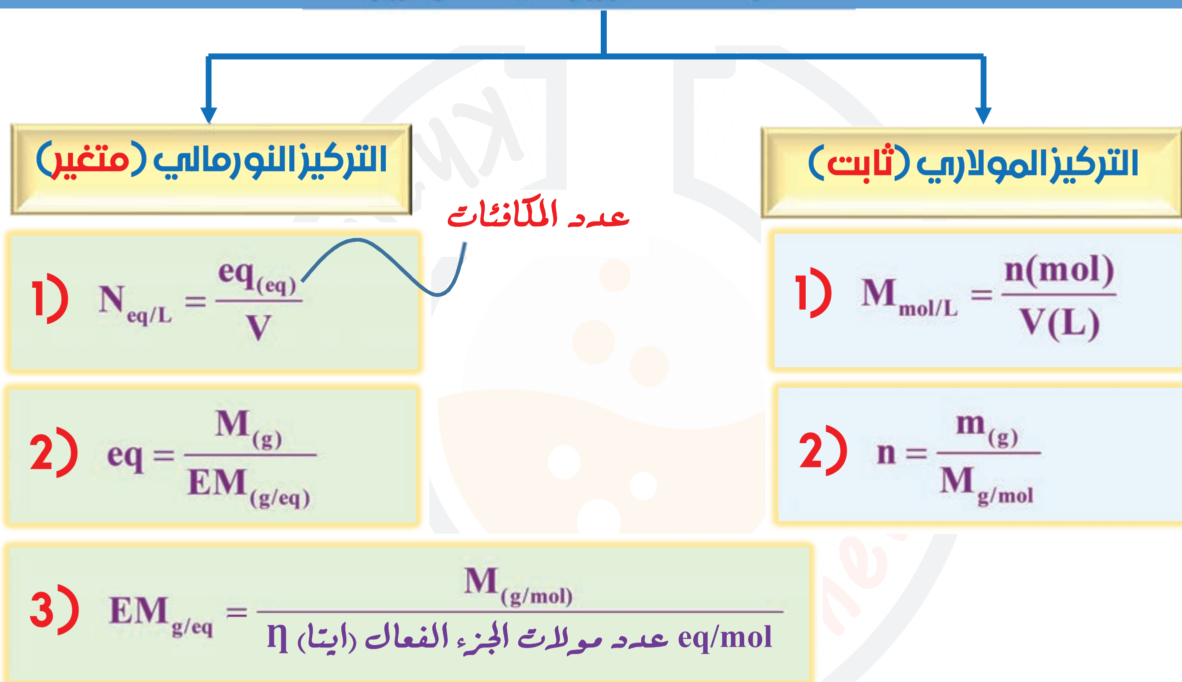
1. **التركيز المولاري** M: المحلول الذي يحتوي على اللتر الواحد منه مول واحد من المذاب.
2. **التركيز العياري (النورمالية)** N: المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد منه على مكافئ غرامي واحد من المذاب.



ملاحظات مهمة: حول الكتلة المكافئة والايتا

1- تكون الحسابات دائماً للمواد المتفاعلة فقط.
2- عدد المولات في المعادلة لا يدخل في الحسابات.
3- $\eta = 1$ لكل الحوامض (قوية او ضعيفة) أحادية البروتون في تفاعلات التعادل.
$\eta = 2$ لحامض الكبريتيك H_2SO_4 اذا وجد في تفاعلات تعادل.
4- يتم حساب η للحوامض الضعيفة متعددة البروتون مثل (حامض الفسفوريك H_3PO_4) على حساب ما يفقده من H^+ خلال التفاعل (تعادل) الذي يجب ان يعطى في السؤال كما في سؤال 33.

طرق التعبير عن التركيز



الكتلة المكافئة EM: وهي كتلة المادة التي تنتج أو تستهلك مول واحد من المكون الفعال (الذي يشترك في التفاعل). وهي كمية غير ثابتة وتتغير مع تغير نوع التفاعل الكيميائي الذي تشترك فيه المادة ويعبر عنه بوحدة غرام/مكافئ أو ملي غرام/ملي مكافئ g/eq أو mg/meq



تنويه: في حسابات الكتلة المكافئة والايتا:
1- تكون الحسابات للمواد المتفاعلة فقط. 2- عدد المولات في المعادلة لا تدخل في الحسابات.

كيفية حساب الكتلة المكافئة EM والايتا

الكتلة المكافئة للحامض: كتلة الحامض الذي يتفاعل أو يحتوي كتلة مكافئ واحد من الهيدروجين أي 1.008g) القابلة للإبدال بفلز أو التأين.

$$EM_{acid} = \frac{M_{acid}}{\eta}$$

عدد ذرات H التأينة



أمثلة

η	حوامض أحادية البروتون	η	حوامض ثنائية البروتون
1	HCl	2	H_2SO_4
1	HBr		
1	HI		
1	HF		
1	HNO_3		
1	CH_3COOH		

الكتلة المكافئة للقاعدة: هي كتلة القاعدة الذي يحتوي كتلة مكافئ واحد من مجموعة الهيدروكسيل (OH) أي 17.008g القابلة للإبدال أو التأين.

$$EM_{\text{القاعدة Base}} = \frac{M_{Base}}{\eta}$$

عدد مجاميع OH

أمثلة

η	قواعد أحادية الهيدروكسيد
1	NaOH
1	KOH
1	NH_4OH
η	قواعد ثنائية الهيدروكسيد
2	$Ca(OH)_2$

مثال/ احسب الكتلة المكافئة EM لـ:

(1) HCl ، (2) H_2SO_4 ، (3) NaOH ، (4) $Ca(OH)_2$

علماً بأن الكتل المولية لكل منها على التوالي هي:

(1) 36 g/mol ، (2) 98 g/mol ، (3) 40 g/mol ، (4) 74 g/mol



ج:

(1) $EM_{HCl} = \frac{M_{g/mol}}{\eta} = \frac{36\,g/mol}{1\,eq/mol} = 36\,g/eq$

(2) $EM_{H2SO4} = \frac{M_{g/mol}}{\eta} = \frac{98\,g/mol}{2\,eq/mol} = 49\,g/eq$

(3) $EM_{NaOH} = \frac{M_{g/mol}}{\eta} = \frac{40\,g/mol}{1\,eq/mol} = 40\,g/eq$

(4) $EM_{Ca(OH)2} = \frac{M_{g/mol}}{\eta} = \frac{74\,g/mol}{2\,eq/mol} = 37\,g/eq$

2 الكتلة المكافئة للملح: (في تفاعلات التعادل والترسيب) هو كتلة الملح الذي يتفاعل مع كتلة مكافئ للهيدروجين أو ما يكافئه.

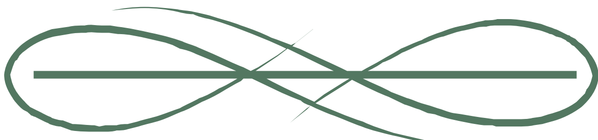
$$EM_{(salt)} = \frac{M_{g/mol}}{\eta}$$

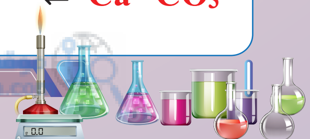
η (salt) = تكافؤ الأيون الموجب في الملح × عدد ذراته (حفظ)

أمثلة

$Ag^{+}NO_3$ ⇐ η = 1 = 1 × = 1

$Ca^{+2}CO_3$ ⇐ η = 1 = 2 × = 2





3 الكتلة المكافئة للملح (الذي يمتلك الايون المركزي في صيغته (عندما يشترك في تكوين معقد)

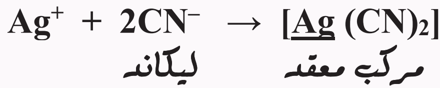
كتلة المادة التي تهب أو تكتسب مزدوج الكتروني.

$$EM_{(salt)} = \frac{M_{g/mol}}{\eta}$$
(تكوين معقد)

η (تكوين المعقد) = عدد المزدوجات الالكترونية التي يمنحها الليكاند × عدد ذرات الأيون المركزي (حفظ)

مثال /





$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]$

ليكاند — مركب معقد



$Ag^+ + :CN$ أيون الفضة يستلم مزدوجين الكترونية من CN

اذن η = 2

مزدوج الكتروني

$$EM_{Ag^+} = \frac{M}{2}$$

في المركب المعقد مول واحد من Ag (أيون مركزي) أذن مول واحد من CN يمنح مزدوج الكتروني.

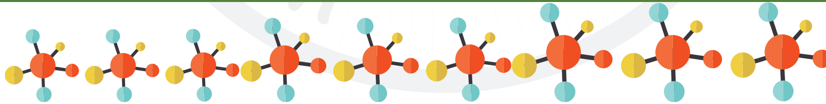
مثال /



$Ni^{2+} + 4CN^- \longrightarrow [Ni(CN)_4]^{2-}$

أيون مركزي (ذرة واحدة) — ليكاند

* ذرة النيكل الواحدة تستلم أربع مزدوجات الكترونية من الليكاند CN .
* في المركب Ni_2O_3 ذرتين نيكل اذن تستلم ثمان مزدوجات الكترونية.
* عدد الذرات للفلز × عدد الليكاندات = η



4) أ// الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد

العامل المؤكسد هو المادة التي تعاني اختزال أي اكتساب الالكترونات مثل برمنغنات البوتاسيوم Kmno4 وكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

$$EM_{(\text{العامل المؤكسد})} = \frac{M_{g/mol}}{\eta}$$

η (العامل المؤكسد) = الفرق بعدد الالكترونات المكتسبة



$\overset{1+}{K}\overset{(7+)}{Mn}\overset{2-}{O_4} \longrightarrow \overset{2+}{Mn}\overset{2-}{O}$

∴ الفرق بعد التأكسد = 5 = η



$\overset{1+}{K_2}\overset{(6+)}{Cr_2}\overset{2-}{O_7} \longrightarrow \overset{3+}{Cr_2}\overset{2-}{O_3}$

∴ الفرق بعدد التأكسد = 3 مضروبا

$K_2Cr_2O_7$ = 6 = η



ب// الكتلة المكافئة للعامل المختزل

العامل المختزل هو المادة التي تعاني أكسدة أي فقدان الكترونات

مثل أكسدة أيون الحديدوز Fe II إلى أيون الحديديك Fe III

الفرق بعدد التأكسد = 1 = η $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

$$EM_{(\text{العامل المؤكسد})} = \frac{M_{g/mol}}{\eta}$$

η (العامل المختزل) = الفرق بعدد الالكترونات المفقودة

انتبه؟!! هنالك قيم ثابتة لبعض المركبات يجب حفظها وهي:

(1) برمنكات البوتاسيوم $KMnO_4$ او MnO_4^-

أ) في محيط حامضي η = 5 $EM_{KMnO4} = \frac{M_{g/mol}}{5}$

(ب) في محيط متعادل η = 3 $EM_{KMnO4} = \frac{M_{g/mol}}{3}$

(جـ) في محيط قاعدي η = 1 $EM_{KMnO4} = \frac{M_{g/mol}}{1}$

(2) كبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ فيه (η = 1)

(3) كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ فيه (η = 6)

مهم جداً (حفظ)

مثال/ احسب الكتلة المكافئة لكل من المواد المشتركة في التفاعلات الاتية:

أ)



$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow 2H_2O + 2Na^+ + SO_4^{-2}$$

وان الكتل الذرية (H = 1 , S = 32 , O = 16 , Na = 23) بوحدة g/mol.

ج/ هنا تفاعل حامض – قاعدة.

$\eta_{H_2SO_4}$ = عدد مولات NaOH بالمعادلة = 2 eq/mol

$$M_{H_2SO_4} = 1\times2 + 32\times1 + 16\times4 = 34 + 64 = 98\ g/mol$$

$$EM_{H_2SO_4} = \frac{M}{\eta} = \frac{98}{2} = 49\ g/eq$$

η_{NaOH} = عدد مولات H_2SO_4 بالمعادلة = 1 eq/mol

$$EM_{NaOH} = \frac{M}{\eta} = \frac{40}{1} = 40\ g/eq$$

الكيمياء هي أصل الكثير من العلوم الأخرى.

ب) $Pb(NO_3)_2 + 2KI \longrightarrow PbI_2 + 2K + 1NO_3^-$

وان الكتل المولية لكل من نترات الرصاص ويوديد البوتاسيوم هي على التوالي (331 , 166) بوحدة g/mol.

ج/ المواد المشتركة يقصد بها المواد المتفاعلة.

$$EM_{Pb(NO_3)_2} = \frac{M\ Pb(NO_3)_2}{\text{عدد ذرات الفلز } Pb \times \text{عدد تأكسده}} = \frac{331}{2 \times 1} = \boxed{165.5\,g/eq}$$

$$EM_{KI} = \frac{M\ KI}{\eta} = \frac{166}{1} = \boxed{166\ g/eq}$$

(عدد ذرات الفلز K × عدد تأكسده)

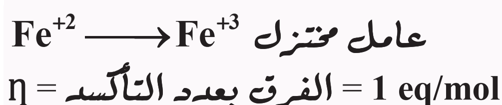


جـ) في التفاعل: $5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H_3O^+ \rightleftharpoons 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 12H_2O$

وان الكتل الذرية (Fe = 56 , Mn = 15 , O = 16)

ج/ تفاعل اكسدة – اختزال

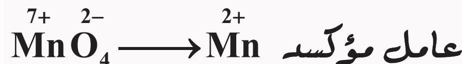
$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3}$ عامل مختزل



η = الفرق بعدد التأكسد = 1 eq/mol

$M_{Fe} = 56\ g/mol$

$$EM_{Fe} = \frac{M}{\eta} = \frac{56}{1} = \boxed{56\ g/eq}$$



$\overset{7+}{Mn}\overset{2-}{O_4} \longrightarrow \overset{2+}{Mn}$ عامل مؤكسد

η = الفرق بعدد التأكسد = 5

$M_{MnO_4} = 55 \times 1 + 16 \times 4 = 55 + 64 = 199\ g/mol$

$$EM_{MnO_4} = \frac{M}{\eta} = \frac{119}{5} = \boxed{23.8\ g/eq}$$

أنواع تفاعلات التعادل

- ملح + ماء ← قاعدة + حامض
- ملح قاعدي + حامضي اذا كان قوي ⇐ تسحيح
- ايون سالب (قاعدة لويس) + حامض



د) $AgNO_3 + 2KCN \rightleftharpoons [Ag(CN)_2] + 2K^+ + NO_3^-$

وان الكتل الذرية (Ag = 108 , N = 14 , O = 16 , K = 39 , C = 12)

ج/ تفاعل تكوين مركب معقد.

η_{Ag^+} = عدد المزدوجات الالكترونية = 2 eq/mol

$M_{AgNO_3} = 108 \times 1 + 14 \times 1 + 16 \times 3 = 170\ g/mol$

$$EM_{AgNO_3} = \frac{M}{\eta} = \frac{170}{2} = \boxed{85\ g/eq}$$

η_{KCN} = عدد ذرات K × عدد تأكسده

$= 1 \times 1 = 1$ eq/mol

$M_{KCN} = 39 \times 1 + 12 \times 1 + 14 \times 1 = 65\ g/mol$

$$EM_{KCN} = \frac{M}{\eta} = \frac{65}{1} = \boxed{65\ g/eq}$$



مثال/ احسب قيمة $M_{g/mol}$ و η والكتلة المكافئة في كل من المواد المبينة أدناه:

1- تفاعل ترسيب ($AgNO_3$) $Ag^{+} + Br^{-} \longrightarrow AgBr$ $M = 170 / \eta = 1$

2- تفاعل (حامض – قاعدة) $Na_2CO_3 + 2H^{+} \longrightarrow 2Na^{+} + CO_2 + H_2O$ $\eta = 2$

3- BaI_2 بتفاعل تكوين معقد $2BaI_2 + Hg^{2+} \longrightarrow [HgI_4]^{2-} + Ba^{+2}$ $\eta = 2$

4- $BaCl_2$ بتفاعل الترسيب الآتي: $Ba^{+2} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$ $\eta = 2$

5- $Fe_2(SO_4)_3$ بتفاعل الترسيب الآتي:



$Fe_2(SO_4)_3 + Pb^{+2} \longrightarrow 3PbSO_4 + Fe^{+3}$

الكتل الذرية:

(16 = O) (14 = N) (Ba = 137) (I = 127) (32 = S) (108 = Ag) (23 = Na) (12 = C) (35.5 = Cl) (56 = Fe)

العلاقة بين المولارية والنورمالية

$$M = \frac{m}{M \times V} \Rightarrow \quad m = M \times M_{g/mol} \times V \quad \text{.......... (1)}$$

$$N = \frac{m}{EM \times V} \Rightarrow \quad m = N \times EM \times V \quad \text{......... (2)}$$

نستخدم احد القانونين حسب نوع التركيز المذكور في السؤال **(مهم) حفظ**

(الاشتقاق غير مطلوب)

بتعويض معادلة (1) بـ (2) عن m نحصل على:

$$M \times M_{g/mol} \times \cancel{V} = N \times EM \times \cancel{V}$$

$M \times M_{g/mol} = N \times EM$ بالتعويض عن الكتلة المكافئة

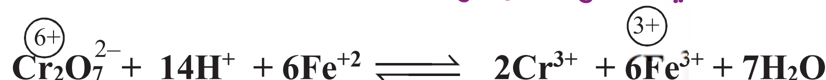
$$M \times M_{g/mol} = N \times \frac{M}{\eta}$$

$$M = N \times \frac{1}{\eta} \Rightarrow \boxed{N \times M \times \eta}$$ **مهم (حفظ)**

عدد مولات الجزء الفعال × المولارية = النورمالية

- تستخدم هذه العلاقة في حساب المولارية، النورمالية، η أو عندما تحتاج تحويل التركيز M إلى تركيز N في المواضيع اللاحقة (قانون التسحيح).

مثال/ احسب كتلة ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ (كتلتها المولية = 294 g/mol) لتحضير محلول حجمه (2L) وبتركيز 0.12 N من هذا الكاشف ليستعمل عامل مؤكسد.



$$\overset{6+}{Cr_2}O_7^{2-} + 14H^{+} + 6Fe^{+2} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6\overset{3+}{Fe^{3+}} + 7H_2O$$

ج/ تُحسب الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد أولاً:



$\overset{6+}{Cr_2O_7} \quad 2Cr^{3+}$

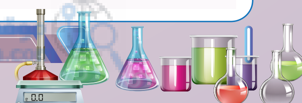
الفرق 3 × عدد الذرات 2 = 6

$\eta = 6$

$$EM_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M\,K_2Cr_2O_7}{\eta} = \frac{294}{6} = 49\ g/eq$$

$$m(K_2Cr_2O_7) = N \times V \times EM = 0.12 \times 2 \times 49$$

$$= m_{K_2Cr_2O_7} = \boxed{11.76\,g}$$



ملاحظة التركيز المولاري ثابت لا يتغير بتغير التفاعلات اما التركيز المولاري فيتغير بتغير η التفاعل بسبب تغير حساب في كل تفاعل.

مثال (وزاري)/ احسب التركيز النورمالي لحامض الكبريتيك عند استعماله في تفاعلات التعادل إذا كان تركيزه المولاري = 0.23 mol / L وقيمة η = 2

ج/

$$N_{H_2SO_4} = M \times \eta$$
$$= 0.23 \times 2$$
$$= 0.46 \text{ eq/L}$$

مثال/ أحسب كتلة محلول 250mL من 0.1N محلول البوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ وأن الكتلة المولية للبوراكس = 381 g/mol

ج/

$Na_2B_4O_7.10H_2O$ ملح مائي (أي مركب تنتهي صيغته بالماء فهو ملح)

$\eta_{Na_2B_4O_7}$ = Na عدد ذرات × عدد تأكسد

$= 2 \times 1 = 2$ eq/mol

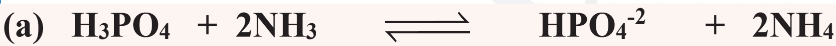
نحسب الكتلة المكافئة للبوراكس

$$EM = \frac{M}{\eta} = \frac{381}{2} = 190.5 \text{ g / eq}$$

$$m = N \times EM \times V \Rightarrow m = 0.1 \times 190.5 \times 0.25$$

$m = 4.76g$ البوراكس

س 6 – 19 ك/ احسب η والكتلة المكافئة وعيارية محلول 6M من حامض الفسفوريك H_3PO_4 عند اشتراكه في التفاعلات $M = 98$ g/mol .


(a) $H_3PO_4 + 2NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{-2} + 2NH_4$


(b) $H_3PO_4 + F^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + HF$


(c) $H_3PO_4 + 3OH^- \rightleftharpoons PO_4^{-3} + 3H_2O$

س/ ما هي الكتلة اللازمة من هيدروكسيد الصوديوم NaOH لتحضير 500 mL من محلول تركيزه 0.2 M ؟ الكتلة المولية للقاعدة = 40 g/mol

ج/

$$V = 500 \times 10^{-3} = 0.5 L$$
$$m = M.M.V$$
$$= (40)(0.2)(0.5)$$
$$= 4 g$$



س/ احسب كتلة المذاب الموجود في كل من المحاليل الآتية:

(1) 350 mL من 0.125 M نترات الفضة $AgNO_3$. الكتلة المولية = 170 g/mol

(2) 250 mL من 0.1 N محلول البوراكس (M = 381 g/mol) $Na_2B_4O_7.10H_2O$

ويستعمل حسب التفاعل الآتي:

$$B_4O_7^{-2} + 2H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$



ج/

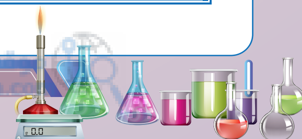
الأدوات المستعملة في التحليل الحجمي

(مهم)

1. **الدورق الحجمي:** يستعمل لقياس حجم المحلول بشكل دقيق أثناء تحضيره.
2. **السحاحة:** تستعمل لقياس حجم المحلول المستهلك في عملية التسحيح بدقة.
3. **الماصة:** تستعمل لقياس حجم معلوم ومضبوط من المحلول لغرض نقله من وعاء إلى وعاء آخر.

الخلاصة عند حل مسائل التسحيح يجب الانتباه الى التراكيز اولاً حيث يحل السؤال بطريقتين:

أ) اذا كان التركيز المقاس بالمولاري M	ب) اذا كان التركيز المقاس بالنورمالي N
1- يجب كتابة معادلة كيميائية موزونة بين المحلول القياسي والمجهول اذا لم تعطى بالسؤال.	1- لا نحتاج الى كتابة معادلة كيميائية.
2- يجب معادلة (مساواة) عدد المولات النظرية للمحلول المجهول مع المحلول القياسي. (محلول قياسي) n = n (محلول مجهول)	2- عدد المكافئات متساوية (قياسي) eq = eq (مجهول)
3- اذا كان المحلول مجهول احدهما معلوم الاخر نستخدم القانون التالي: (قياسي) MV = MV (مجهول)	3- اذا كان المحلول مجهول احدهما معلوم الاخر نستخدم القانون التالي: (قياسي) NV = NV (مجهول)
4- اذا كان المحول مجهول الاثنين معاً نستخدم القوانين التالية: (قياسي) $MV = \frac{m}{M_{g/mol}}$ (مجهول) $\% \text{مكون} = \frac{m \text{ مكون}}{m \text{ العينة}} \times 100\%$	4- اذا كان المحول مجهول الاثنين معاً نستخدم القوانين التالية: (قياسي) $NV = \frac{m}{EM}$ (مجهول) $\% \text{مكون} = \frac{m \text{ مكون}}{m \text{ العينة}} \times 100\%$



مثال (وزاري)/ في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ $(M = 90\ g/mol)$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH. تطلب تسحيح 0.1743 g من عينة غير نقية لهذا الحامض إضافة 39.82 mL من 0.09 M من محلول القاعدة للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة ؟

ج/ معادلة التفاعل:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

من المعادلة أعلاه يتضح ان مول واحد من الحامض يكافئ مولين من القاعدة أي أنه:



$$n\,(H_2C_2O_4) = \frac{1}{2}\ n\,(NaOH)$$

(مجهول) (معلوم)

$$(H_2C_2O_4)\ \frac{m}{M} = \frac{1}{2}\ (M \times V)_{(NaOH)}$$

$$\frac{m}{90} = (0.09)\frac{1}{2} \times \frac{39.82}{1000}$$

$$\frac{m}{90} = \frac{0.003584}{2}$$

$$m\,(H_2C_2O_4) = \frac{90 \times 0.003584}{2}$$

$$m\,(H_2C_2O_4) = 0.16g$$

$$\%\,(H_2C_2O_4) = \frac{m(H_2C_2O_4)}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$\%\,(H_2C_2O_4) = \frac{0.16}{0.1743} \times 100\% = 91.8\%$$

طريقة ثانية لحل السؤال

$$N_{NaOH} = M_{NaOH} \times \eta$$

$$= 0.09 \times 1 = 0.09$$

H_2SO_4 (مجهول) eq = eq (قياسي) HaOH

$$(acid)\frac{m}{EM} = N.V$$

$$\frac{m\,acid}{\frac{20}{2}} = 0.09 \times 0.03982 \simeq 0.04$$

$$m\,acid = 45 \times 0.09 \times 0.04 = 0.16\ g$$

$$\%\,acid = \frac{m\,acid}{m} \times 100\%$$

$$= \frac{0.16}{0.1743} \times 100\%$$

$$= 91.8\%$$

مثال (وزاري)/ يستعمل برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في تفاعلات التأكسد والاختزال. فإذا تفاعلت هذه المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لتنتج MnO_4. ما قيمة η لبرمنكنات البوتاسيوم وكم عيارية محلول هذه المادة الذي تركيزه المولاري يساوي 0.05 M ؟

∴ قيمة 3 = η لأن المحيط متعادل

$$N = M \times \eta$$

$$N = 0.05 \times 3 = 0.15\ eq/L$$

هناك من يتذمر لأن للورد شوكٌ، وهناك من يتفاءل لأن فوق الشوك وردة.

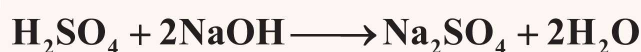


س 6 – 15 ك/ لمعايرة محلول NaOH تم تسحيح 25 mL منه مع محلول حامض الكبريتيك (H_2SO_4) بتركيز 0.08 M وكان حجم المضاف من الحامض للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل هو (47.1 mL) :

أ) احسب التركيز المولاري لـ NaOH ؟

ب) احسب عدد غرامات NaOH الذائبة في 500 mL من المحلول وإن الكتلة المولية لـ NaOH = 40 g/mol

ج/ أ)



$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$n_{(NaOH)} = 2n_{(H_2SO_4)}$$

$$M_2V_2 = 2M_1V_1$$

$$M_2 = \frac{2 \times 0.08 \times 47.1}{25} = 0.3\,M$$

ب)

$$V = 500 \times 10^{-3} = 0.5\ L$$

$$m = 0.3 \times 0.5 \times 40 = 6\ g$$

مثال (وزاري)/ تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل الآتي:



$$Ni^{2+} + 4CN^{-} \longrightarrow [Ni(CN)_4]^{-2}$$

فإذا علمت أن 160mg من العينة قد استهلكت في تسحيح 38.3 mL من محلول KCN القياسي بتركيز 0.137N للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لأوكسيد النيكل Ni_2O_3 (M = 165g/mol) في العينة ؟

ج/ بما أن التراكيز في السؤال بالنورمالية فتنطبق العلاقة:

$$V(L) = \frac{38.3}{1000}$$

$$V(L) = 0.0383$$

$$EM = \frac{M}{\eta} = \frac{165}{8}$$

$$EM = 20.63$$

$$m_{\text{العينة}} = \frac{160}{1000} = 0.16\ g$$



$\eta = 4 \times 2$

المزدوجات الأيون المركزي

$$eq = eq$$

$$\frac{m}{EM} = N.V$$

$$m = N.V.EM$$

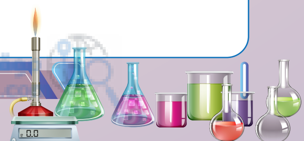
$$m = 0.137 \times 0.0383 \times 20.63$$

$$m_{(Ni_2O_3)} = 0.108\,g$$

$$\%Na_2O_3 = \frac{m(Ni_2O_3)}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.108}{0.160} \times 100\% = 67.5\%$$





مثال/ تمت معايرة (تسحيح) 0.958 g من عينة تحوي حامض الخليك (M = 60g/mol) CH_3COOH بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.225 N فإذا علمت أن حجم المحلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6 mL احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة ؟

ج/

$$EM = \frac{M}{\eta} = \frac{60}{1} = 60\,g/mol$$

$$eq\ (\text{مجهول}) = eq\ (\text{قياسي})$$

$$(\text{مجهول})\ \frac{m}{EM} = NV\ (\text{قياسي})$$

$$\frac{m}{60} = 0.225 \times 0.0336$$

$$m_{acid} = 0.454\,g$$

$$\%CH_3COOH = \frac{0.454}{0.958} \times 100\% = 47.37\%$$

س 6 – 8ك/ ما هي مولارية حامض الهيدروكلوريك ؟ إذا علمت أن 36.7 mL من محلول هذا الحامض تكافئ (تسحيح) 43.2 mL من محلول 0.236 M هيدروكسيد الصوديوم؟

ج/ M = 0.278

س 6 – 9ك/ ما هي مولارية وعيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المحضر بإذابة 9.5 g من هذه المادة في 2L من المحلول والمستعمل في تفاعل (حامض – قاعدة)؟ $M_{Ba(OH)_2} = 171\ g/mol$

ملاحظة: اذا وجد في السؤال مركب واحد فقط مجهول التركيز

$$M = \frac{m}{M.V}$$

$$N = \frac{m}{EM.V}$$

$$N = M \times \eta$$

ج/ N = 0.054 , M = 0.027



س 6 – 10 ك/ ما تركيز محلول كلوريد الصوديوم الناتج من:

آ- مزج 10 mL من محلول 0.15 M كلوريد الصوديوم مع 10mL من الماء المقطر؟

$$M_1V_1 = M_2V_2$$
$$0.15 \times 10 = M_2 \times 20$$
$$M_2 = 0.075\, mol/L = [NaCl]$$ بعد التخفيف

ب- مزج 10 mL من محلول 0.15 M كلوريد الصوديوم مع 10 mL من محلول 0.3 M كلوريد الصوديوم؟

(حالة خاصة في التخفيف)

(1) محلول NaCl		(2) محلول NaCl		
M = 0.15	+	M = 0.3	=	M_T = ?
V = 10		V = 10		V_T = 20

$$(M_1V_1) = (M_2V_2)$$
$$(0.15 \times 10) + (0.3 \times 10) = M_T \times 20$$
$$M_T = \frac{1.5 + 3}{20} = \frac{4.5}{20} = 0.225\ mol/L$$

س 6 – 10 ك (وزاري)/ ما حجم محلول برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.2M اللازم لتسحيح (تفاعل أكسدة واختزال) 40 mL من محلول 0.1 M كبريتات الحديد (II) في محيط حامضي؟ معادلة تفاعل التسحيح هي:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$


ج/ V = 4 mL

س 6 – 12 ك/ اختر الجواب الصحيح في كل مما يأتي:

1- قيمة η لملح كبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3$ (III) المستعمل في تفاعل ترسيب أيون الرصاص هي:

آ- 4 eq/mol ب- 5 eq/mol جـ- 6 eq/mol

2- يمكن فصل أيون Cu^{+2} عن أيون Zn^{+2} وذلك بإضافة :

آ. حامض HCl المخفف.

ب. إمرار غاز H_2S بوجود NH_4OH ، NH_4Cl في المحلول

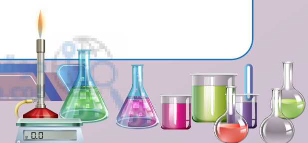
جـ- إمرار غاز H_2S بوجود HCl المخفف في المحلول.

3- المعامل الوزني للألمنيوم في Al_2O_3 يساوي

آ- 0.265 ب- 0.529 جـ- 1.059

4- النسبة المئوية لمبيد الحشرات $C_{14}H_9Cl_5$ (DDT) في عينة غير نقية منه، تم تحليل 0.74 g منها وزنيا لتعطي 0.253 g من AgCl هي:

أ- 17% ب- 19% جـ- 21%



5- تدعى الطريقة الوزنية المعتمدة على تسخين أو حرق كتلة معينة من عينة في جو من الهواء المفتوح ثم إيجاد كتلة المكون المتطاير من الفرق الحاصل في كتلة معينة بـ:

أ- طريقة التطاير المباشرة ب- طريقة التطاير غير المباشرة جـ- طريقة الترسيب

6- في عمليات التحليل الوزني المعتمد على تفاعلات الترسيب يفضل أن يتم الحصول على راسب:

آ- بشكل عالق غروي ب- راسب متبلور جـ- لا يهم نوع الراسب الذي يتم الحصول عليه

7- تمثل النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصيغة الوزنية على شرط أن تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئات المكون) المراد تقديره.

أ- صيغة الترسيب ب- الصيغة الوزنية جـ- العامل الوزني

8- تعرف كتلة المادة التي تنتج أو تستهلك مول واحد من المكون الفعّال بـ:

أ- الكتلة المكافئة ب- الكتلة المولية جـ- الكتلة القياسية

9- عيارية المحلول الناتج من إذابة 13g من العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ في 500mL من الماء النقي هي:

أ- 0.53 mol/L ب- 0.53 eq/L جـ- 3.18 eq/L

10- الأداة الزجاجية التي تستعمل لقياس حجم المحلول بشكل مضبوط عند تحضيره هي:

أ- السحاحة ب- الدورق الحجمي جـ- الماصة



س 6 – 12ك/ تمت معايرة 50 mL من محلول حامض HIO_3 M = 176 g/mol بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.145 N فإذا علمت أن حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل بلغ 45.8 mL احسب:

مهم

آ- التركيز العياري لحامض HIO_3 ؟

ب- ما هي عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الآتي:

ج/ آ- في نقطة نهاية التفاعل يكون:

$$(N \times V)_{(HIO_3)} = (N \times V)_{(NaOH)}$$

(للحامض / للقاعدة)

$$N \times 50\ mL = 0.145\ N \times 45.8\ mL$$

$$N_{HIO_3} = \frac{0.145\,N \times 45.8\,mL}{50\,mL} = 0.13\,N = M \times W$$

في تفاعل تعادل — تركيز ثابت

ب-

$$N_{(HIO_3)} = M \times \eta$$

في الاختزال للحامض — متغير — ثابت

$$N = 0.13 \times 4$$

$$N = 0.52\ N$$

CHEMISTRY



س 6 – 20 ك (وزاري 2013 دور ثاني)/

أذيب 2.5 g من كاربونات فلز ثنائي التكافؤ نقية MCO_3 (حيث أن M تمثل فلز) في 100 mL من محلول حامضي تركيزه 0.6 N وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد أن المحلول الناتج يحتاج إلى إضافة 50 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.2 N لمعادلته. احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته؟

ج/ قياسي المحلول الحامضي eq = eq ملح قاعدي + NaOH eq

$$N.V + \frac{m}{EM} = N.V$$

$$0.2 \times \frac{5\cancel{0}}{100} + \frac{2.5}{EM} = 0.6 \times \frac{1\cancel{00}}{10\cancel{00}}$$

$$0.01 + \frac{2.5}{EM} = 0.06$$

$$\frac{2.5}{EM} = 0.05$$

$$EM = \frac{250}{5} = 50 \ g/eq$$

$$EM = \frac{M}{\eta}$$

$$M_{MCO_3} = EM \times \eta$$

$$100 = M + 60$$

$$M = 40 \ g/mol = Ca$$ (حفظ)

س 6 – 21 ك (وزاري 2013 دور اول)/

أضيف 20mL من محلول برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه 0.3N إلى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI المحمض فتحررت كمية من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول كبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ (M = 158 g/mol) حسب التفاعل الآتي:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI + Na_2S_4O_6$$



حيث استهلك 25 mL من هذا المحلول للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل. احسب:

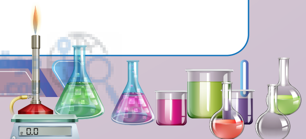
أ- عيارية محلول $Na_2S_2O_3$؟ ب- عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابة في 1L من هذا المحلول.

ج/ أ) قياسي eq = eq مجهول

$$NV = NV$$

$$N = \frac{0.3 \times 20}{25} = 0.2 \ N$$

ب)



س 6 – 5 ك/ أكمل الفراغات لآتية:

1- أيون Cr^{+3} يصنف ضمن الأيونات الموجبة للمجموعة **IIIA** ويترسب عند إضافة **NaOH** بوجود **NH_4Cl** .

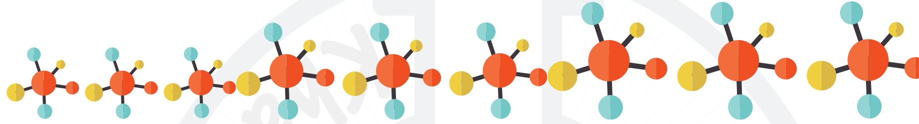
2- العامل المرسب للأيونات الموجبة للمجموعة الرابعة هو **$(NH_4)_2CO_3$** بوجود العوامل المساعدة **NH_4OH** و ....

3- يصنف أيون الرصاص ضمن المجموعتين I و II وذلك لكونه.....................

4- يصنف أيون الكوبلت II ضمن المجموعة .... والعامل المرسب له هو .... بوجود .... و ....

5- محلول من مركب مولاريته M0.2 وعياريته 1 eq/L فإن قيمة η = **5**

6- محلول من $Al_2(SO_4)_3$ عياريته 0.3 N فإن مولارية المحلول = **0.05**



س 6 – 22 ك/ ما كتلة كبريتات الباريوم صيغته $BaSO_4$ (M = 233g/mol) التي تترسب تماماً عند مزج كمية كافية من محلول $BaCl_2$ (M = 208g/mol) مع 100 mL من حامض الكبريتيك (M = 98g/mol) . علماً بأن 20 mL من نفس الحامض تحتاج إلى 16 mL من NaOH تركيزها 0.10 M لمعادلته.

ج/

عدد مكافئات القاعدة = عدد مكافئات الحامض

$$eq_{NaOH} = eq_{H_2SO_4}$$

$$N \times V_{(L)} = N \times V_{(L)}$$

$$M \times \eta \times V_{(L)} = M \times \eta \times V_{(L)}$$

$$0.1 \times 1 \times \frac{16}{1000} = M \times 2 \times \frac{20}{1000}$$



$M = \frac{1.6}{40} = 0.040\ mol/L$ تركيز حامض الكبريتيك ⇐ (تعوض في التفاعل التام الترسيب)

$$\underset{0.04}{BaCl_2} + \underset{0.04}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{0.04}{BaSO_4} + HCl$$

$$m_{BaSO_4} = [BaSO_4] \times M \times V$$

$$= 0.04 \times 233 \times 0.1 \Rightarrow m_{BaSO_4} = 0.932\ g$$





س 6 – 18 ك/ أذيب 4.29 g من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $Na_2CO_3 \text{ x } H_2O$ في قليل من الماء المقطرثم أكمل حجم المحلول إلى 250 mL ، فإذا علمت أن 25 mL من المحلول الأخيريحتاج إلى 15 mL من محلول HCl عيارته 0.2 N لمكافئته، ما عدد جزيئات الماء (x) في الصيغة الكيميائية أعلاه.

ج/

عدد مكافئات HCl = عدد مكافئات Na_2CO_3

$$N \times V_{(L)} = N \times V_{(L)}$$

$$N \times \frac{25}{1000} = 0.2 \times \frac{15}{1000}$$

$$N = \frac{3}{25}$$

$$N = 0.12 \text{ eq/L}$$

$$N = \frac{m}{EM \times V_{(L)}}$$

$$0.12 = \frac{4.29}{EM \times 0.25}$$

$$EM = 143 \text{ g/eq}$$

$M = EM \times \eta = 143 \times 2 = 286 \text{ g/mol}$ الكتلة المولية لكاربونات الصوديوم المائية

$$M_{Na_2CO_3.XH_2O} = Na \times 2 + C + 0 \times 3 + X(H \times 2 + 0)$$

$$286 = 23 \times 2 + 12 + 16 \times 3 + X(1 \times 2 + 16)$$

$$286 = 46 \times 12 + 48 + X18$$

$$286 = 106 + X18$$

$$286 - 106 = X18$$

$$180 = X18$$

$$X = \frac{180}{18} = 10$$

∴ الصيغة هي $Na_2CO_3.10H_2O$

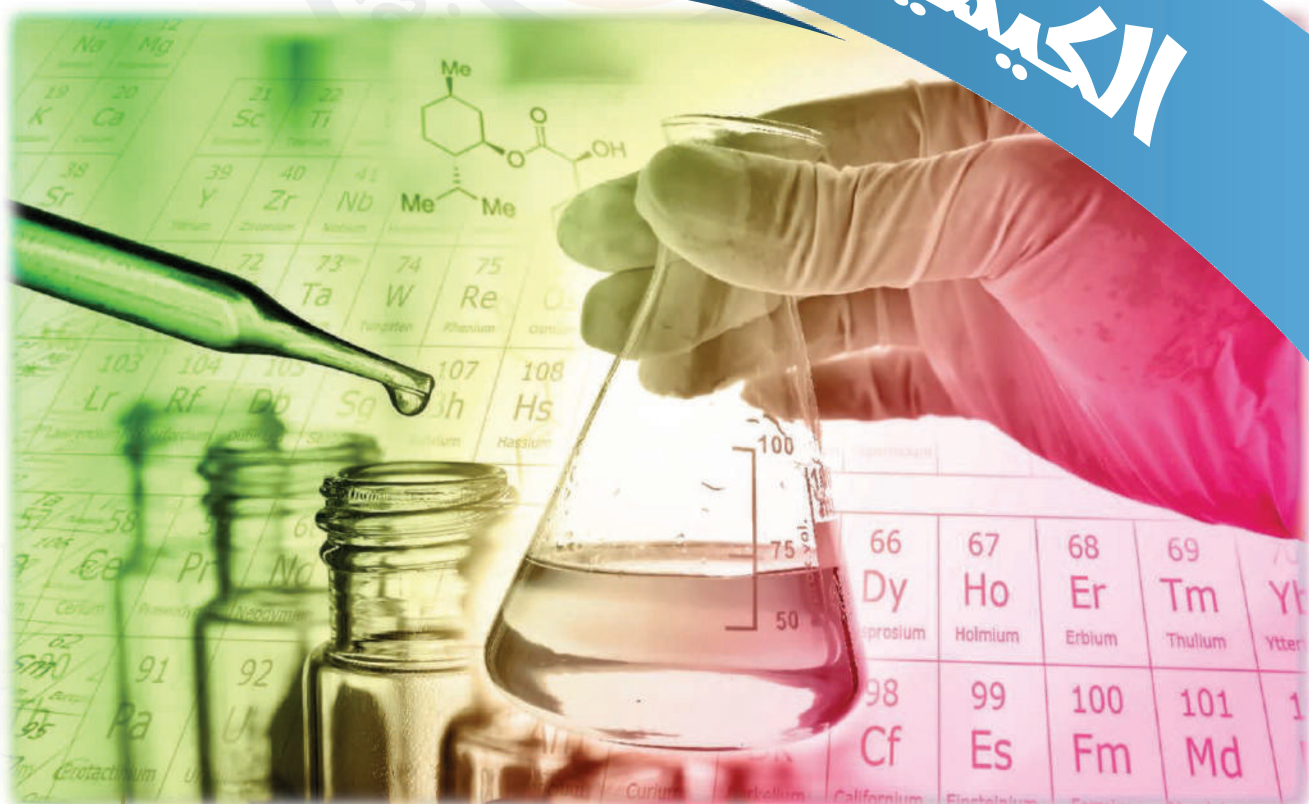




الفصل السابع

7

الكيمياء العضوية





الكيمياء العضوية:

هي احد فروع علم الكيمياء الذي يهتم بدراسة خواص وتركيب وتفاعلات الأنواع المختلفة من المركبات التي يكون فيها عنصر الكاربون و الهيدروجين في تكوينها إضافة الى عناصر أخرى

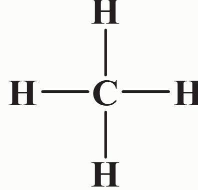
انتبه!!

1 الكاربون أساس تكوين المركبات العضوية









H_1 $1S^1$



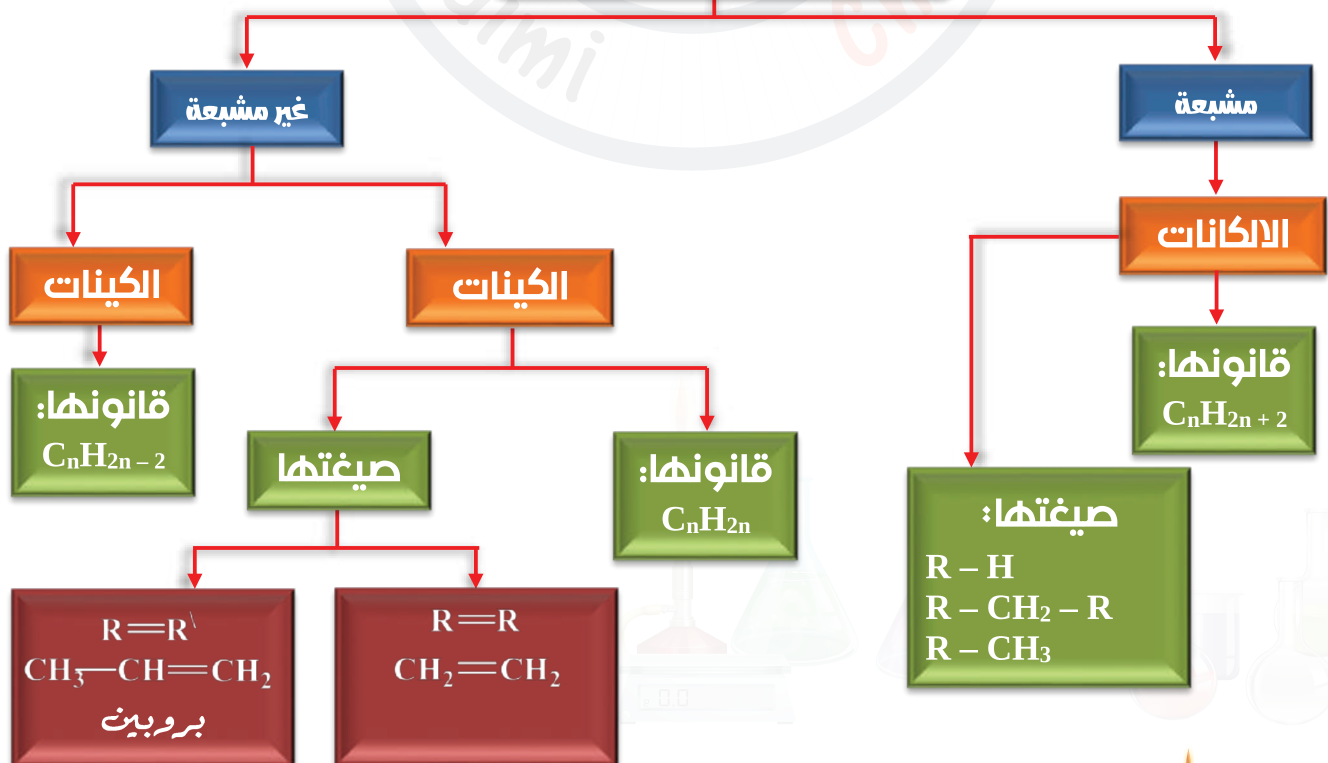
نلاحظ: من خلال الترتيب الالكتروني للكاربون ان غلافه الخارجي يتشبع بأربع تساهمية (رباعية التكافؤ)

2 ان الاواصر التي تربط الكاربون مع العناصر الأخرى تساهمية

الاصرة التساهمية / هي اصرة تنشأ نتيجة مشاركة كل ذرة بالكترون واحد من غلافهما الخارجي ويشار لها بخط صغير

3 المركبات العضوية التي تتكون من الكاربون والهيدروجين فقط تسمى بالهيدروكاربونات

الهيدروكاربونات / هي ابسط المركبات العضوية اذا تحتوي على عنصرين الكاربون والهيدروجين فقط حيث ترتبط ذرات الكاربون فيما بينهما بأواصر تساهمية مفردة وتسمى (هيدروكاربونات مشبعة) كالالكانات او هيدروكاربونات غير مشبعة ترتبط فيها ذرتي الكاربون بأصرة تساهمية مزدوجة كالالكينات والكاينات التي تحتوي على اصرة ثلاثية ومنها الاروماتي كالبنزين ومشتقاته.



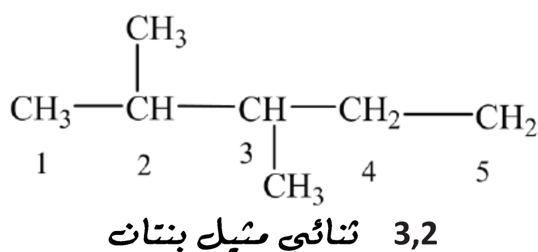
مراجعة سريعة للهيدروكاربون وتسميتها

عدد ذرات الكاربون	المقطع اللاتيني	الكان (ان) CnH2N+2)R-H	مجاميع الالكيل R-	الكين (ين) R=R
C_1		CH_4	CH_3-	
C_2		C_2H_6	C_2H_5	ايثين(اثيلين) $CH_2=CH_2$
C_3		بروبان C_3H_8	بروبان C_3H_7	بروبين $CH_3-CH=CH_2$
C_4		بيوتان C_4H_{10}	بيوتان -C_4H_9	بيوتين C_4H_8
C_5		C_5H_{12}		C_5H_{10}
C_6		هكسان C_6H_{14}	هكسيل	هكسين C_6H_{14}
C_7		C_7H_{18}		هبتين C_7H_{16}
C_8		اوكتان C_8H_{20}	اوكتان	اوكتين C_8H_{18}
C_9		C_9H_{22}		C_9H_{20}
C_{10}		ديكان $C_{10}H_{22}$		$C_{10}H_{20}$

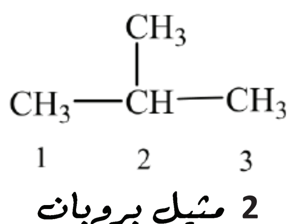
أ- تسمية الالكانات حسب نظام IUPAC

1. نبدأ بترقيم السلسلة من الطرف الأقرب للتفرع ثم نختار أطول سلسله كاربونية مستمرة
2. التسمية بذكر رقم ذرة الكاربون الحاوية على التفرع مع ذكر اسم التفرع ثم اسم الالكان وكما يأتي

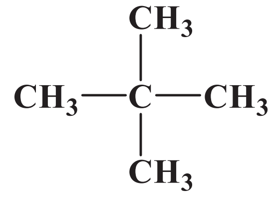
بريوبان		



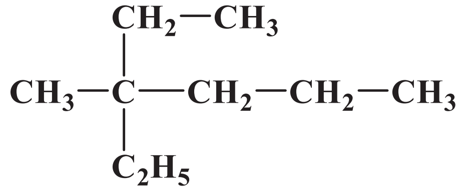
3,2 ثنائي مثيل بنتان



2 مثيل بروبان

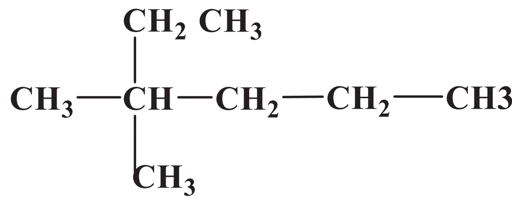


2,2 مثيل بروبان

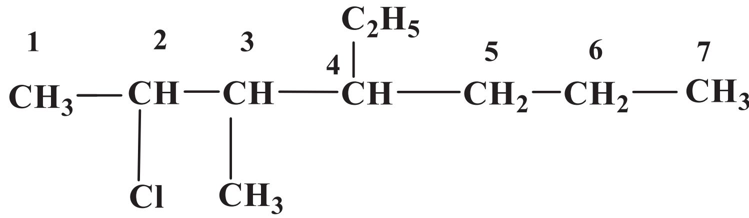


2,2 اثيل بنتان

3. اذا كانت التفرعات مختلفة على السلسلة الكاربونية فتكون التسمية حسب الحروف الابجدية باللغة الإنكليزية وكم يأتي



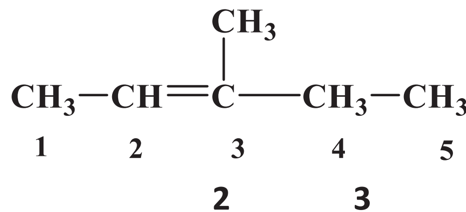
3 2 مثيل هكسان



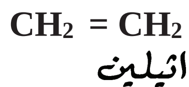
4 2 3 مثيل هبتان

ب/ تسمية الالكينات (=)

1. نبدا بترقيم السلسلة من الطرف الأقرب للأصرة المزدوجة ثم نختار أطول سلسله كاربونية مستمرة
2. نبدا بالتسمية بذكر اسم الا فرعات كما مر سابقا في الالكانات ثم نذكر موقع الاصرة المزدوجة ثم اسم الالكين وكما يأتي:

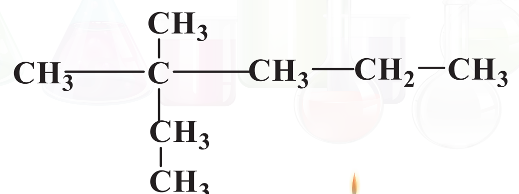


3 2

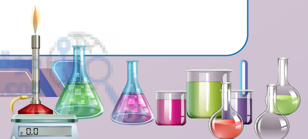


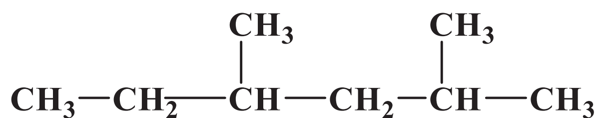
اثيلين

مثال / ماسم المركبات التالية وفق نظام IUPAC

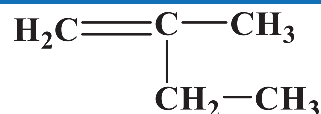


ج/ 2- 2 مثيل بنتان





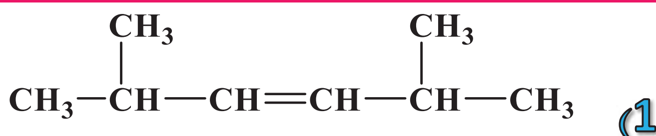
ج/ 2،2،4-ثلاثي مثيل هكسان



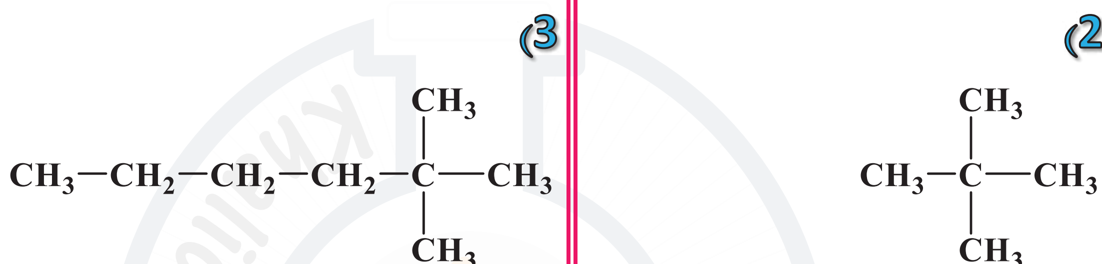
ج/ 2 1 بيوتين

س/ اكتب أسماء المركبات التالية حسب نظام I UPAC

1)



2) 3)



المجموعة الفعالة (المجموعة الوظيفية)

هي ذرة او مجموعة ذرات ترتبط بذرة الكاربون في المركبات العضوية او هي اصرة ثنائية مزدوجة او ثلاثية بين ذرتي كاربون فتكتسب هذه المركبات صفات كيميائية وفيزيائية متماثلة تميزها عن غيره من المركبات العضوية

المجاميع الفعالة في المركبات العضوية

اسم المركب العضوي	الصيغة العامة	المجموعة الفعالة	مقطع التسمية	القانون العام	مثال
هاليدات الالكيل	R – X X= (Cl,Br,I)	-X		$C_nH_{2n+1}X$	CH_3Br بروميد المثيل
الكحولات	R – OH	-OH		$C_nH_{2n+2}O$	$CH_3CH_2–OH$
الايثرات	R – O – R\	-OR\		$C_nH_{2n+2}O$	$CH_3–O–CH_3$ ثنائي مثيل ايثر
الالديهايدات	R—O—R	—C(=O)—		$C_nH_{2n}O$	$CH_3—C(=O)—H$
الكيتونات	R—C(=O)—R\	—C(=O)—		$C_nH_{2n}O$	$CH_3—C(=O)—CH_3$

اسم المركب العضوي	الصيغة العامة	المجموعة الفعالة	مقطع التسمية	القانون العام	مثال
الحوامض الكاربوكسيلية	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-H$ الكاربوكسيل		$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$ حامض الايثانويك
الاسترات	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR'$	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$		$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-C-OCH_3$ مثيل ايثانويك
الامينات	$R-\underset{}{\overset{H}{\overset{\vert}{N}}}-H$	$-NH_2$		$C_nH_{2n+3}N$	$CH_3CH_2-NH_2$
	$R-\overset{H}{\overset{\vert}{N}}-R'$ $R-\overset{R''}{\overset{\vert}{N}}-R'$				اثيل امين

مجاميع الالكيل R هي عبارة عن الالكان بعد حذف ذرة هيدروجين منه.



$$(R-H)\xrightarrow{-H} R-$$

قانونها العام C_nH_{2n+1}

بعض مجاميع الالكيل المشتقة من بعض الالكانات

اسم الالكيل	صيغته	صيغته	اسم الالكان
	$R-$ ⟸	$R-H$	
	CH_3-	CH_4	
	C_2H_5- CH_3-CH_2-	C_2H_6 CH_3-CH_3	
بروبيل	C_3H_7-	C_3H_8 $CH_3-CH_2-CH_3$	بروبان
بروبيل	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-$		



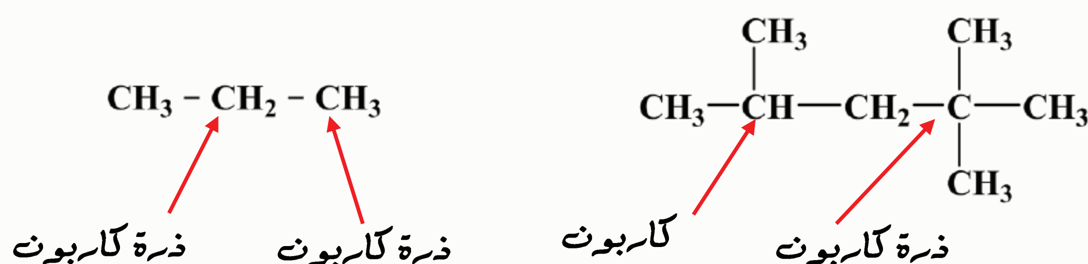
هاليدات الالكيل (R–X) //(X=Cl , Br , I)

وهي عبارة عن مركبات عضوية ترتبط فيها مجموعة الالكيل (R - بذرة هالوجين X
مشتقات الالكان لانه تم استبدال ذرة هيدروجين من الالكانات بذرة هالوجين

قانونها العام $C_nH_{2n+1}X$ / المجموعة الفعالة هي: -X

انتبه!!

يجب معرفة أصناف ذرات الكاربون في السلاسل الكاربونية.

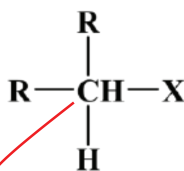


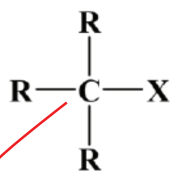
انتبه!

1 تصنف هاليدات الالكيل الى ثلاثة أنواع بالاعتماد على نوع ذرة الكاربون التي تحمل ذرة الهالوجين (X) وهي كالاتي:

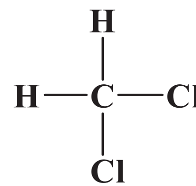
هاليدات الالكيل R – X



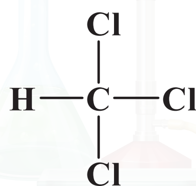




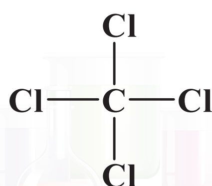
2 هنالك هاليدات الكيل أخرى يتم فيها استبدال من ذرة هيدروجين بذرة هالوجين وقد تكون على نفس ذرة الكاربون وكما يلي:



ثنائي كلورو ميثان



ثلاثي كلورو ميثان
(كلوروفورم)



رباعي كلورو ميثان
(رابع كلوريد الكاربون)

تسمية هاليدات الالكيل حسب نظام IUPAC

ختيار أطول سلسلة كاربونية مستمرة

1) نرقمها من الطرف الأقرب لذرة الكاربون الحاملة لذرة الهالوجين.

2) نبدأ بالتسمية بذكر رقم ذرة الكاربون الحاملة لذرة الهالوجين ثم يذكر اسم الهالوجين كالآتي (كلورو أو برومو أو يودو)

3) إذا كانت السلسلة الكاربونية تحمل أكثر من ذرة هالوجين مختلفة فتكون التسمية حسب الحروف الأبجدية.

4) إذا تكرر الهالوجين على نفس رقم ذرة الكاربون فعند التسمية يجب تكرار رقم ذرة الكاربون ثم (ثنائي)

تسمية هاليدات الالكيل

الشائعة

نذكر اسم المركب على وزن هاليد الالكيل.


CH_3Br بروميد المثيل


CH_3-Cl كلوريد


C_2H_5-I يوديد الاثيل

نظامية حسب نظام IUPAC

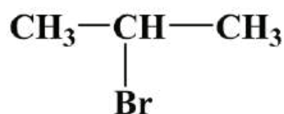
نرقم السلسلة الكاربونية من ذرة الكاربون الأقرب للهالوجين ثم بعد ذلك نختار أطول سلسلة كاربونية ممكنة (يسمى المركب على وزن هالو الكان)

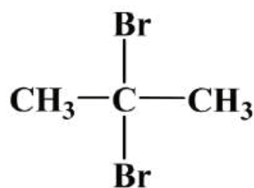

CH_3Br

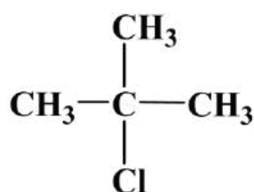

CH_3-Cl كلورو ميثان


C_2H_5-I

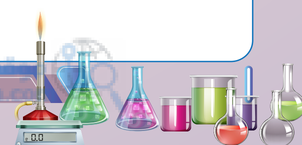

$CH_3-CH_2-CH_2-Br$ 1 برومو بروبان


$CH_3-CH(Br)-CH_3$ 2 برومو بروبان


$CH_3-CBr_2-CH_3$ 2 2 برومو بروبان


$CH_3-C(CH_3)(Cl)-CH_3$ 2 كلورو 2 بروبان





انتبه!! عند ذكر الاسم النظامي لهاليد الالكيل والمطلوب كتابة الصيغة التركيبه له نتبع ما

1 بكتابة السلسلة الكاربونية حسب عدد ذرات كاربون الالكان المذكور في الاسم النظامي
2 نرقم السلسلة ثم نضع التفرعات حسب الأرقام

س2/ ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي:

// 1,1 ثنائي كلوريد ايثان // 2 بروميد 2 هكسان // 2 2 مثيل بيوتان

س/ اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي:

// $CHCl_3$

//



تحضيرات هاليدات الالكيل R – X ابتدأ من الكين



$$R = R + HX \longrightarrow R - X$$

هاليد الكيل

R = R

غير متناظر
R = R\

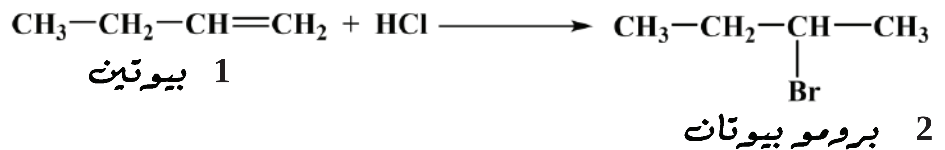
مبتدأ من الايثيلين حضر كلورو ايثان؟



$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Cl$$

اثيلين كلورو ايثان

مبتدأ من الكين مناسب حضر 2 برومو بيوتان؟

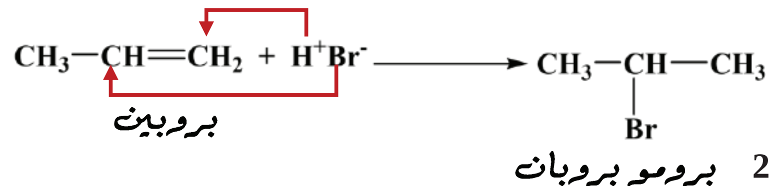


$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{Br}{CH}-CH_3$$

1 بيوتين

2 برومو بيوتان

من البروبين حضر 2 برومو بروبان؟



$$CH_3-CH=CH_2 + H^+Br^- \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3$$

بروبين

2 برومو بروبان



ميكانيكية التفاعل//

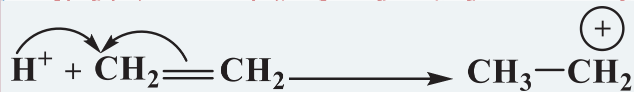
1- بروميد الهيدروجين يعطي بروتون (H^+) ويسمى الكتروفيل كاشف باحث عن الالكترون وايون البروميد السالب (Br^-) باحث عن النواة



$$HBr \longrightarrow H^+ + Br^-:$$

نيوكلويوفيل الكتروفيل

2- يضاف البروتون الايون الموجب H^+ الى الاصرة المزدوجة للاثيلين ليعطي ايون الكاربونيوم



$$H^+ + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2$$

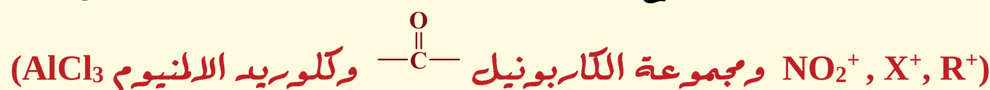
الكتروفيل ايون الكاربونيوم

3- يهاجم ايوم البروميد السالب (Br) نيوكلوفيل ايون الكاربونيوم الموجب ليعطي هاليد الكيل برومو ايثان



$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2 + \overset{\ominus}{Br} \longrightarrow CH_3-CH_2-Br$$

الكتروفيل: وهي كواشف باحثة عن الالكترونات وتكون اما ذرات او جزيئات او ايونات تستطيع استيعاب زوج من الالكترونات لانها تملك اوربتال فارغ وتمثل حوامض لويس مثل:



(NO_2^+ , X^+, R^+ ومجموعة الكاربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ وكلوريد الالمنيوم $AlCl_3$)

نيوكيلوفيل: هي كواشف باحثة عن النواة وتكون اما ذرات او جزيئات او ايونات التي تستطيع هبة زوج من الالكترونات والمشاركه فيها كونها غنية باالالكترونات وتمثل قواعد لويس ومنها (HO^-, X^- , H^- وايون الكاربانيو R^- والاصرة المزدوجة والثلاثية والامونيا)

ملاحظات مهمة لمعرفة نوع المركب العضوي:

1-

2-

3-

ب// إضافة HX الى الكين غير متناظر

ويتم هذه الإضافة حسب قاعدة ماركوفنيكوف.

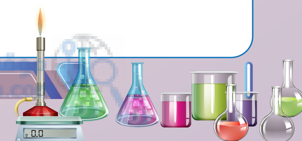
قاعدة ماركوفنيكوف:

عند إضافة الكاشف غير المتناظر (HX) الى المركبات الاصرة المزدوجة غير المتناظرة فان الايون الموجب من الكاشف ايون الهيدروجين يضاف الى ذرة كاربون الاصرة المزدوجة الغنية بالهيدروجين وتكوين ايون الكاربون استقرارا اما الايون السالب من الكاشف فيضاف الى ذرة كاربون الاصرة المزدوج الحاوية على العدد الأقل من ذرات الهيدروجين اغناء الغني بالهيدروجين.



$$CH_3-CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3$$

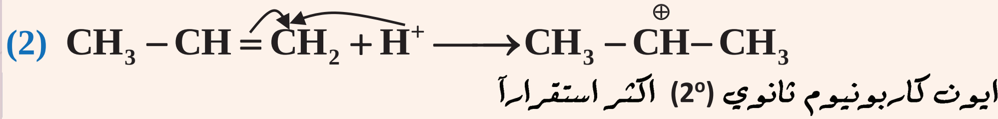
2 برومو بروبان

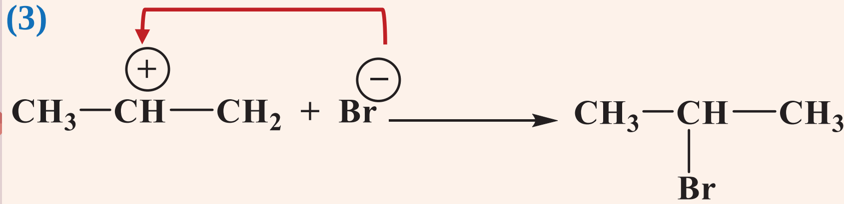


قاعدة ستيزيف للحذف: تنص على ان الايون الموجب (H^+) يسحب من ذرة الكاربون الحاملة اقل عدد من ذرات الهيدروجين والمجاورة لذرات الكاربون التي يسحب منها الايون السالب (OH^-)

ميكانيكية التفاعل:



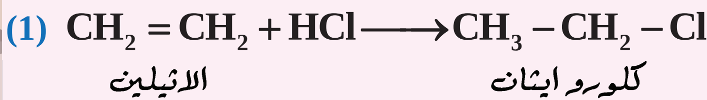


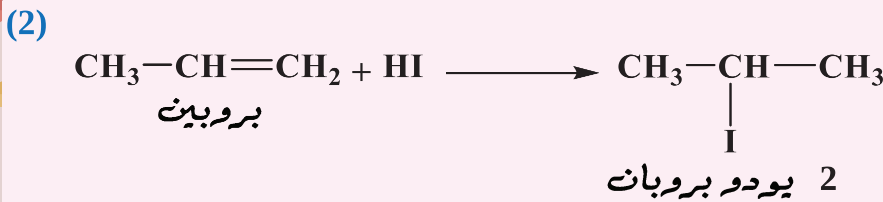


مثال2/ حضر كل مما ياتي:

(١) كلورو ايثان من الاثيلين ؟ ، (٢) 2-يودود بروبان من البروبين؟

ج:





س/ اكتب المعادلة الكيميائية التي تحقق التفاعلات الاتية:

(١) تحضير (2- برومو بيوتان) من الالكين المناسب؟

(٢) إضافة حامض الهيدروكلوريك CHI الى (2-مثيل بروبين) ؟

خواص هاليدات الالكيل

الخواص الفيزيائية:

هاليدات الالكيل $[CH_3CH_2Cl, CH_3Br, CH_3CI]$ هي غازات في درجه حرارة اما هاليدات الالكيل الأخرى فهي سوائل عديمة اللون الى C_{18} اما هاليدات الالكيل الحاوية على اكثر من ثمانية عشر ذرة كاربون C_{18} فهي مواد صلبة عديمة اللون

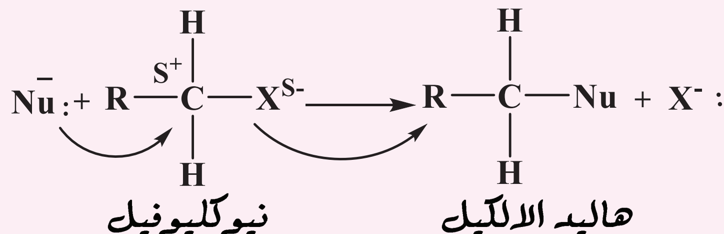


ب تذوب في الماء لكنها تذوب في المذيبات العضوية ويرجع ذلك لعدم قابليتها على تكوين أواصر هيدروجينية مع الماء



الخواص الكيميائية

تكون الاصرة بين ذرتي الكاربون والهالوجين في هاليدات الالكيل ذات صفه قطبية بسبب اختلاف الكهروسلبية ولهذا فان ذرة الكاربون المرتبطة بذرة الهالوجين هدفا جيداً لتفاعلات الإضافة الاستبدال من النيوكليوفيل كواشف باحثه عن النواه وكما يأتي



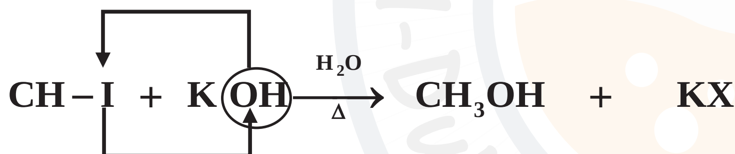
تتفاعل هاليدات الالكيل R – X

KOH للحصول على الكحول	KOH الكحولي	Mg

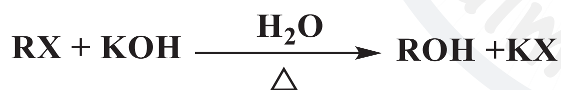
ومن التفاعلات النيوكليوفيلية:

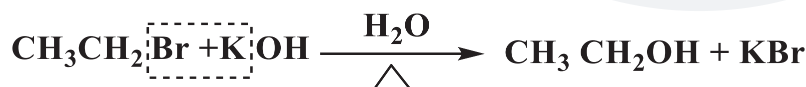
أ // تفاعل هاليد الالكيل (RX) مع محلول مائي لهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)

حيث ينتج عن هذا التفاعل الكحولات من خلال استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة الهيدروكسيل OH^- وحسب المعادلة



يوديد المثيل   كحول الميثانول

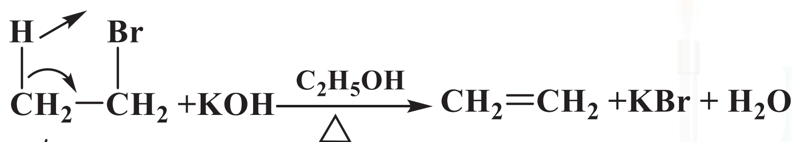




كحول الايثانول

ب // تفاعل هاليد الالكيل (RX) مع (KOH) الكحولي

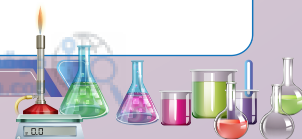
وظيفة KOH الكحولي يعمل على سحب جزيئة HX من هاليد الكيل وارجاعه الكين:



برومو ايثان



برومو بروبان   بروبين



جـ // تفاعل هاليدات الالكيل مع فلز المغنيسيوم (Mg)

حيث ينتج عن هذا التفاعل كاشف كرينيارد بوجود الاثير الجاف والذي يستفاد منه في تحضير الالكانات وكما يأتي:



$$R—X + Mg \longrightarrow RMgX$$



$$CH_3I + Mg \longrightarrow CH_3MgI$$

يودو ميثان — يوديد مغنيسيوم المثيل

كاشف كرينيارد



$$CH_3CH_2Br + Mg \longrightarrow CH_3CH_2MgBr$$

برومو ايثان — بروميد مغنيسيوم المثيل

(كاشف كرينيارد)

س/ وضح بالمعادلات الكيميائية ماذا يحدث عند مفاعلة

(1) محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 1 محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في محلولها المائي مع 2 كلورو 2 مثيل بروبان ؟

(2) محلول KOH الكحولي مع 1 برومو 3 اثيل بنتان؟

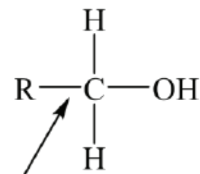
الكحول

وهي مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بذرة كاربون مشبعة الكان

صيغتها العامة R – OH وقانونها العام $C_nH_{2n+2}O$ والمجموعة الفعالة فيها هي C – OH

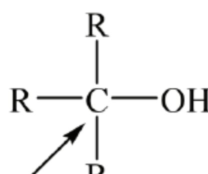
الكحولات / تقسم الى :

كحول اولي 1°



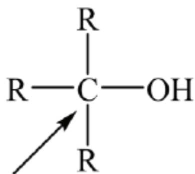
ذرة كاربون أولية

كحول ثانوي 2°



ذرة كاربون ثانوية

كحول ثالثي 3°



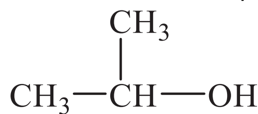
ذرة كاربون ثالثة



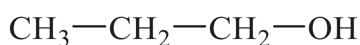
تسمية الكحولات حسب النظام الدولي IUPAC

1- نبدأ بترقيم السلسلة الكاربونية من الطرف الأقرب لمجموعة (OH) نختار أطول سلسلة كاربونية مستمرة

2- اذا كانت السلسـ ـة تحتوي على تفر ات أخرى عدا مجموعة (OH) فنبدأ بالتسمية بالتفر ات وكما مر سابقا ثم نذكر رقم ذرة الكاربون المرتبطة بها مجموعة (OH) ثم اسم الالكان مع إضافة المقطع



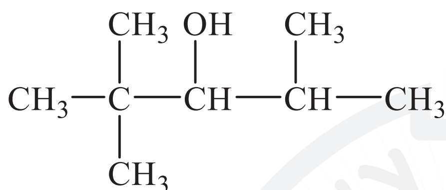
2



1 بروبان



3 1 بروبانول



4،2،2 ثلاثي م 3 بنتانول

س6/ اكتب الاسم النظامي لكل من المركبات الاتية:

2) $CH_3-C(CH_3)_2-OH$	1) $CH_3-CH(OH)-CH_3$
4) $CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)(OH)-CH_3$	3) $CH_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

س7/ اكتب الصيغة البنائية لكل مما يأتي:

١) 2 2 هكسانول 2) 2،2 ثنائي مثيل 1 بيوتانول 3) 3 3 بنتانول

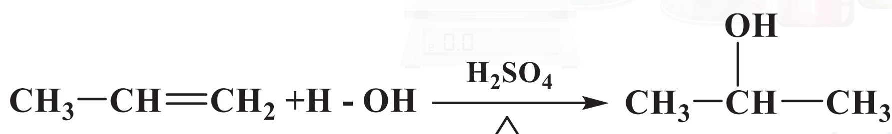
ملاحظة نكتب السلسلة الكاربونية حسب اسم الالكان ونرقمها ثم نضع التفرعات حسب الأرقام

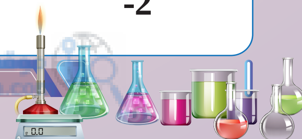
تحضير الكحولات

تحضير الكحولات مختبرياً بإضافة جزيء ماء الى الالكين بوجود حامض الكبريتيك H_2SO_4 المركز الساخن كعامل مساعد حيث يتم التفاعل كالاتي

التفاعل العام // يعتبر هذا التفاعل طريقة تجارية لتحضير الكحول

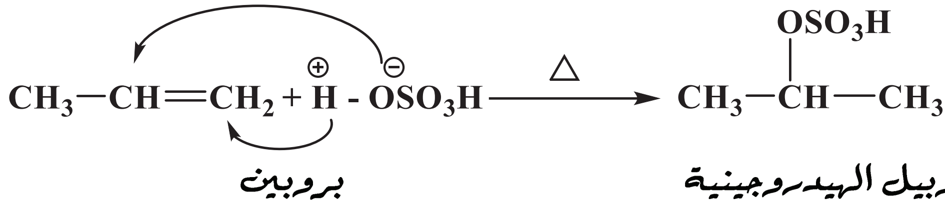
-2





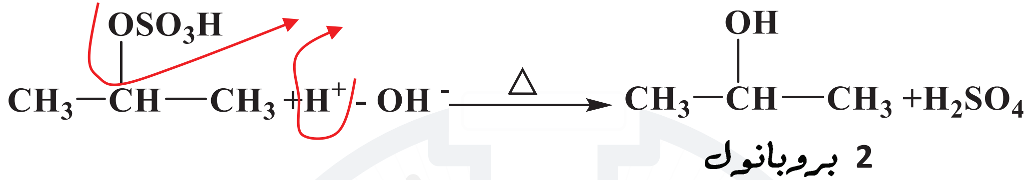
ميكانكية التفاعل //

أ// يتفاعل حامض الكبريتيك مع الالكين في البدا ة ليكون كبريتيك الالكيل الهيدروجيني
ماركو فنيكوف وتكون ميكانيكية التفاعل كالاتي:



بروبين　　　　　　　2 كبريتاتوالبروبيل الهيدروجينية

ب// ثم تحلل كبريتات الالكيل الهيدروجينية مائي حسب المعادلة الاتية:



2 بروبانول

س8/ حضر ١) 2 بيوتانول من 1 بيوتين　　2) لايثانول من الاثيلين

الايزومرات المتجانسات \\ وهي مركبات عضوية تشترك بنفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف بالصيغة التركيبية البنائية وفي الخواص الفيزيائية

مثال3/ ماهي الصيغ البنائية المحتملة للحكولات ذات الكتلة المولية 74g\mol علما بان الكتل الذرية لل O=16 , C=12 , H=1

ج/ القانون العام للكحولات هو $C_nH_{2N+2}O$

$$M_{C_nH_{2n+2}O} = 12n(2n+2)\times1+(1\times16)$$

$$= 74 = 14n + 2 + 16$$

$14n = 74 - 18 \rightarrow n = 4$ عدد ذرات الكاربون

تعوض في القانون فتصبح الصيغة الجزيئية لكحول هي $C_4H_{10}O$ اما الصيغ البنائية المحتملة المتجانسة فهي كالاتي:

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$ 2 میثیل 1 بروبانول (2 1 بروبانول) كحول اولي	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ 1 بيوتانول (كحول اولي)
$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$ 2 2 بروبانول كحول ثالثي	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$ 2 بيوتانول

الخلاصة // الجزيئية　　الوصف الدقيق لنوع المركب ولكن الصيغة التركيبية تعطي ذلك

ملاحظة لحل هذا النوع من الأسئلة تتبع ما يأتي

حسب قانون الكحولات $C_nH_{2n+2}O$ نستخرج الصيغة الجزيئية للكحول ثم نكتب الصيغة التركيبية على شكل سلسلة مستمرة

نكتب المتجانسات ابتداء من وضع OH الذرة الكاربون الطرفية ثم نغير موقعها للحصول على اكثر من كحول دون تكرار

نفضل مجموعة $(-CH_3)$ طرفية ونبطها بذرة كاربون غير طرفية ثم نذكر اسم الكحول الناتج

س9/ اكتب الصيغ البنائية المحتملة لخمس متجانسات للكحولات ذات الكتلة المولية 88g\mol علما بان الكتل الذرية لـ H=1 , C=12 , O=16 .

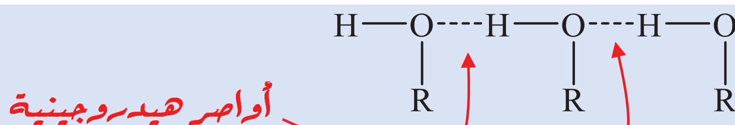
خواص الكحولات

الخواص الفيزيائية:

تمتاز الكحولات ذات الكتل المولية الصغيرة بانها سوائل ذات سمية وعديمة اللون وذات رائحة

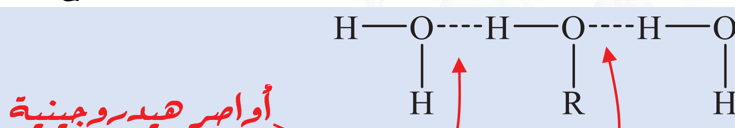
درجة غليانها عالية مقارنتا مع الالكانات

/ والسبب في ذلك لقابلية الكحولات على تكوين أواصر هيدروجينية بينية جزيئاتها



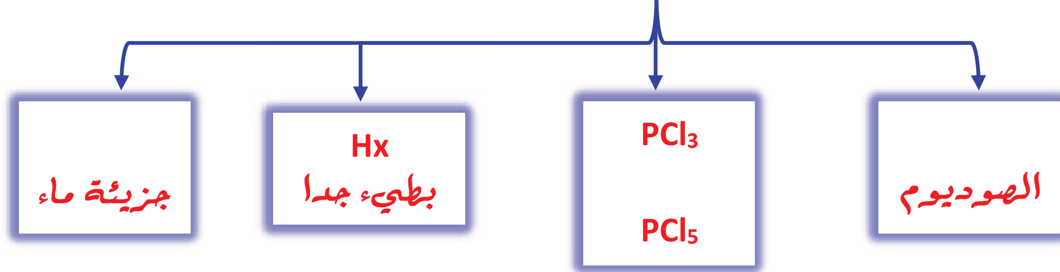
تمتزج الكحولات من C_1 C_3 بشكل تام مع

/ بسبب قابلية جزيئات الكحولات على تكوين أواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء





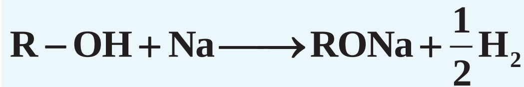
تفاعل الكحولات مع



ب الخواص الكيميائية

الكحولات مركبات فعالة تتفاعل مع الكواشف الايونية والقطبية وكما مبين ادناه

تتفاعل الكحولات مع الفلز الصوديوم او البوتاسيوم مكونه الكوكسيدات مع تحرر غاز H_2



$$R-OH+Na \longrightarrow RONa+\frac{1}{2}H_2$$



$$CH_3CH_2OH+Na \longrightarrow CH_3CH_2\overset{-}{O}\overset{+}{Na}+\frac{1}{2}H_2\uparrow$$

ايثوكسيد الصوديوم   الايثانول

تفاعل الكحولات مع ثلاثي كلوريد الفسفور PCl_3 وخماسي كلوريد الفسفور PCl_5 لتكوين الاكيل RX وحسب التفاعلات ادنا



$$CH_3CH_2OH+PCl_5 \longrightarrow CH_3CH_2-Cl+POCl_3+HCl$$

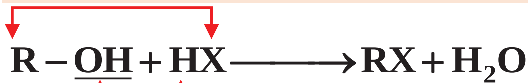
الايثانول   كلوروايثان   الاكرولين



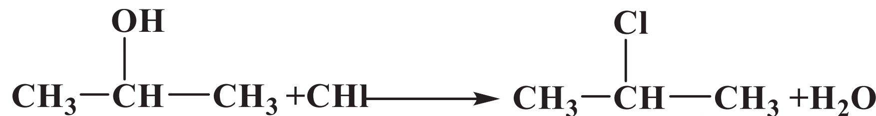
$$3CH_3OH+PCl_3 \longrightarrow 3CH_3-Cl+H_3PO_3$$

ميثانول

تفاعل الكحولات مع هاليدالهدروجين HX لتكوين RX



$$R-\underline{OH}+HX \longrightarrow RX+H_2O$$

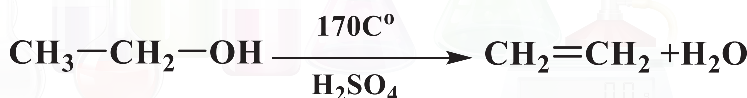


$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3+CHl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3+H_2O$$

2 بروبانول   2 كلورو بروبان

تعد هذه الطريقة لتحضير هاليد الالكيل المقابل من الكحول

سحب جزيء الماء من الكحولات لتكوين الالكينات القابلة يتم هذه التفاعل   الكبريتيك المركز بدرجة حرار 170^0 وكما يأتي:



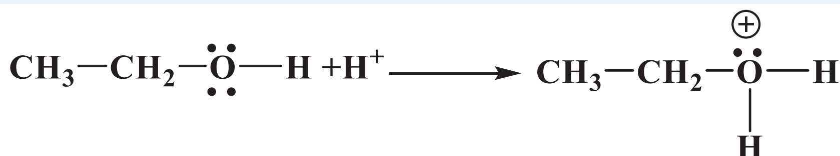
$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[H_2SO_4]{170C^o} CH_2=CH_2+H_2O$$

كحول الاثلين الايثانول



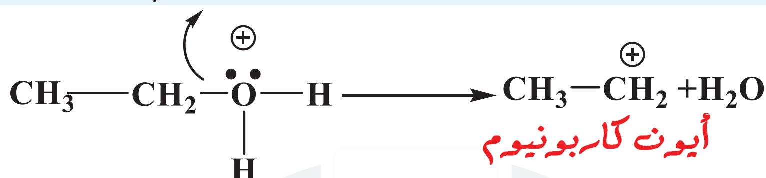
ميكانيكيه التفاعل // تتضمن ميكانيكية التفاعل أعلاه الخطوات الاتية

1- إضافة بروتون من حامض المركز الى جزيء الكحول (OH)

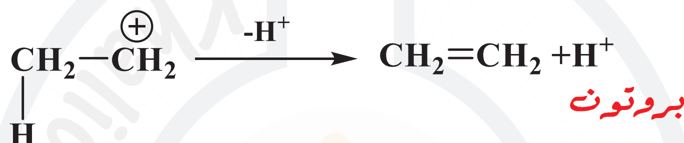


الاوكسونيوم مركب وسطي

2- حذف جزء ماء من المركب الوسطي أعلاه ليعطي ايون كاربونيوم اكثر استقرارا



3- فقدان بروتون من ايون الكاربونيوم ليعطي الالكين:



انتبه! ان حامض الكبريتيك يعمل على سحب جزيئة ماء من الكحول لينتج الكين ويكون سحب جزيئة الماء كالاتي:

1- يتم سحب مجموعة (OH) لكحولية المرتبطة بذره الكاربون في المركب

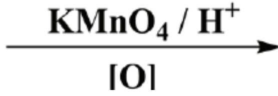
2- يتم سحب ذرة هيدروجين من ذرة كاربون مجاورة لذرة الكاربون الحاوية على مجموعة (OH) شرط ان تحمل اقل عدد من ذرات الهيدروجين قاعدة سيتزيف للحذف. الفقير بالهدروجين

س10/ عند سحب جزيء ماء من 2 بيوتانول يكون الناتج 2 بيوتين وليس 1 بيوتين علل ذلك؟

ج/



⇐ انتبه!! ⇐ هناك طريقتان للتميز بين أنواع الكحولات الاكسدة

كاشف لوكاس	الاكسدة
 $+ HCl \longrightarrow$	 $\xrightarrow[{[O]}]{KMnO_4 / H^+}$

س11/ كيف يمكن ان تميز بين الكحولات الأولية والثانوية والثالثية؟

كن التميز بين الكحولات باستخدام كاشف لوكاس مركز ZnCl₂/HCl اللامائي وهو محلول كلوريد الزنك المذاب في حامض HCl

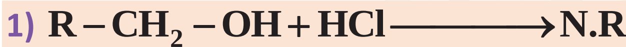
نوع الكحول	كاشف لوكاس مركز $ZncL_2/HCl$
الكحولات الأولية	N.R لايحدث تفاعل عند درجة حرارة الغرفة
الكحولات الثانوية	بعد خمس دقائق من التفاعل تكون عكرة في المحلول
الكحولات الثالثة	تتفاعل مباشرة مع الكاشف مكونة عكرة المحلول لتكون هاليد الالكيل الغير ذائب في وسط التفاعل

علل/ تصنف مجموعة OH الكحولية ضمن القواعد القوية؟

ج/ الكحول لتعطي ايون الهيدروكسيد OH

مثال4/ ميز كيميائياً بين 1 بروبانول 2 بروبانول 2 2 بروبانول ؟

ج/ يتم التمييز بين الكحولات أعلاه باستخدام كاشف لوكاس (ZnCl₂/HCl) اللامائي وكالاتي:

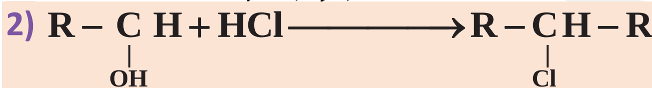


1) $R-CH_2-OH + HCl \longrightarrow N.R$

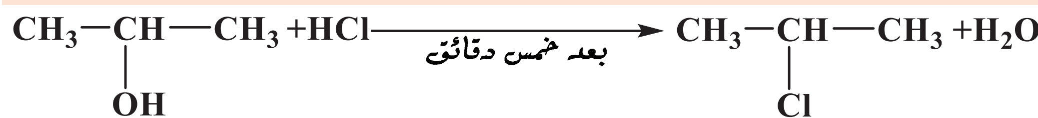


$CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{ZnCl_2} N.R$

1 بروبانول 1

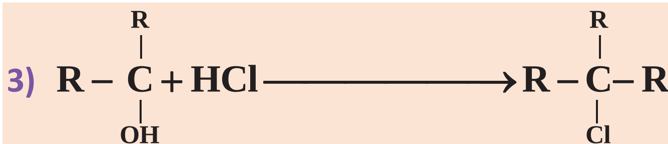


2) $R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H + HCl \longrightarrow R-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H-R$

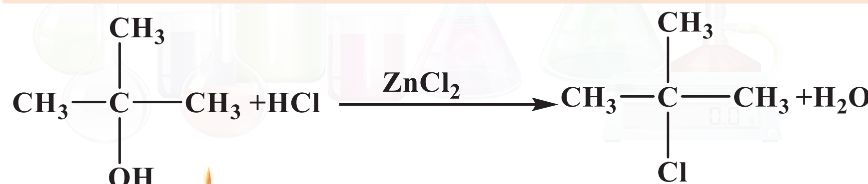


$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + HCl \xrightarrow[\text{بعد خمس دقائق}]{} CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 + H_2O$

(2) 2 بروبانول 2 كلورو بروبان



3) $R-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}} + HCl \longrightarrow R-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-R$



$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3 + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-CH_3 + H_2O$

2 بروبانول 2   2 كلورو 2 مثيل بروبان (كحول ثالثي)

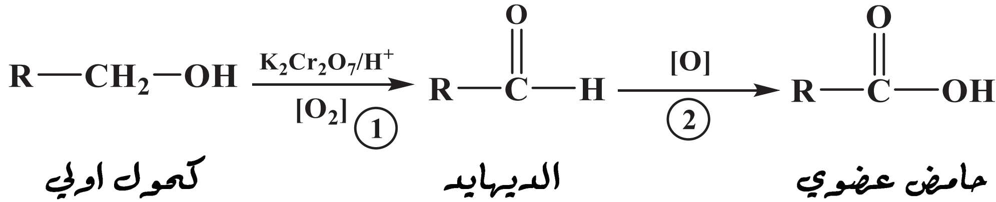


اكسدة ت الحكولات

ان عملية اكسدة الكحولات تمثل طريقة أخرى للتميز بين أنواع الكحولات حيث تعتمد طبيعة النتائج على نوع الكحول وظروف التفاعل.

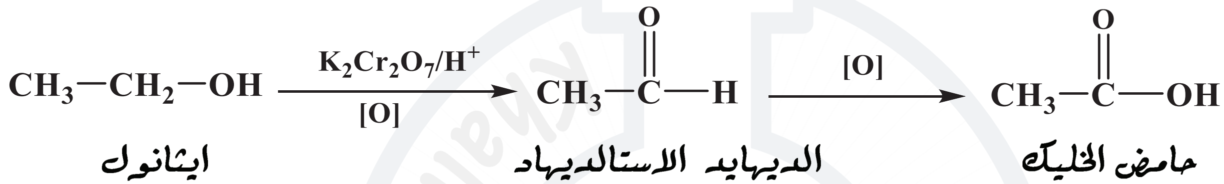
ومن العوامل المؤكسدة هي $(K_2Cr_2O_7/H_2SO_4)$ $(KMnO_4/H_2SO_4)$

أ// اكسدة الكحولات الأولى



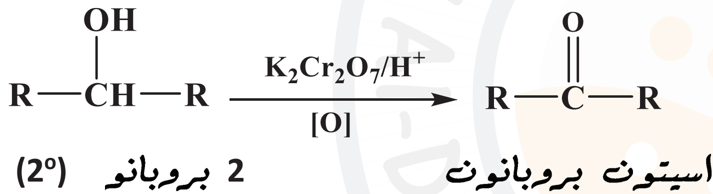
كحول اولي | الديهايد | حامض عضوي

مثال5/



ايثانول | الديهايد الاستالديهايد | حامض الخليك

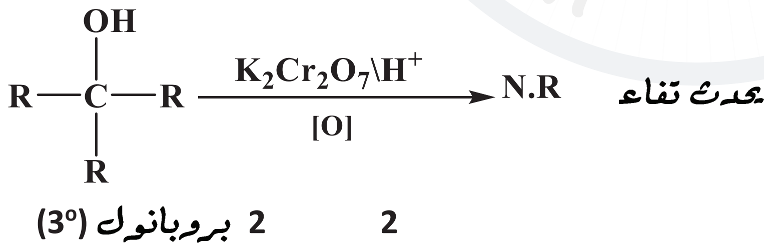
ب// اكسدة الكحول الثانوي ليعطي الكيتون المقابل



(2°) 2 بروبانو | اسيتون بروبانون

جـ// لا تتأكسد الكحولات الثالثة؟ علل

بسبب استقرارية مركباتها لانه ذرة الكاربون الحاملة المجموعة (OH) الكحولات خالية من ذرة الهيدروجين



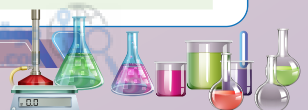
يحدث تفاعل

(3°) 2 بروبانول 2

س12/ ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات التالية؟

١) 1 بيوتانول 2) 2 بيوتانول 3) 2 2 بروبانول

ج/



س13/ مركب عضوية يحتوي على اربع ذرات كاربون يستجيب لكاشف لوكاس وعند اكسدته يعطي كيتون ؟ اكتب التفاعلات اعلاه وما صيغتيه البنائية؟

ج/

س15/ أعط أسماء المركبات العضوية التالية وفق النظام الدولي؟

1)	CH_3OH	2)	CH_3CH_2OH	3)	$CH_3CH_2\ CH_2OH$
4)	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	5)	$CH_3CH_2-C(CH_3)_2-CH_2OH$	6)	C_4H_8

ج/



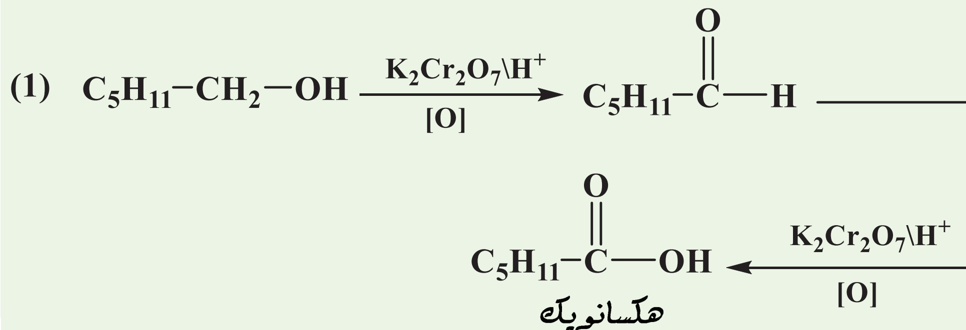
س15/ ماالصيغة البنائية للمركبات العضوية الاتية ١) 1 كلوروهكسان 2) 3 1 هبتانول

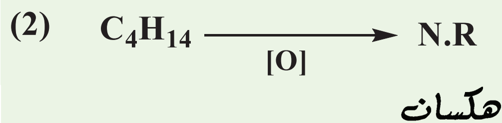
3) 2 2 بنتنول

ج/

س16/ انبوبتا اختبار تحتويان على سائلين غير ملونين في احدهما 1 هكسانول وفي الأخرى هكسان كيف تميزبين السائلين؟

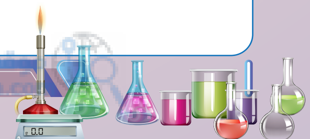
ج/ ن الهكسانول هو كحول اولي اما الهكسان فهو الكان مشبع يعاني اكسدة ويتم التمييز بينهما كالاتي





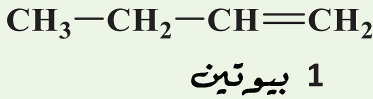
هكسان

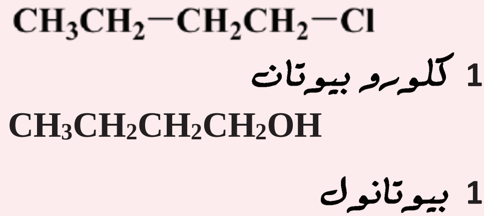


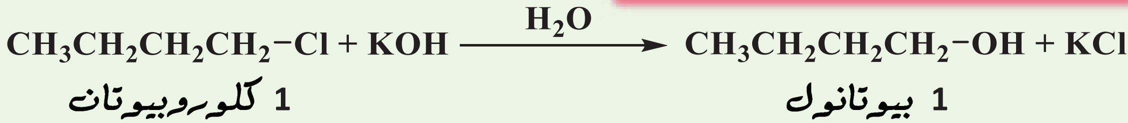


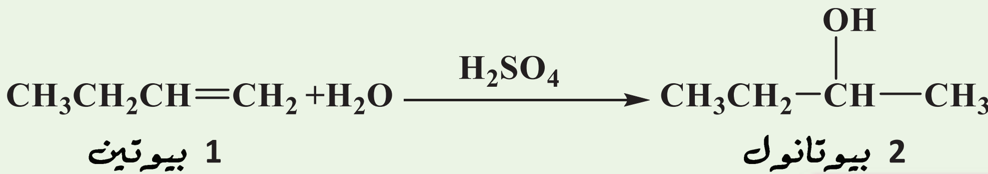
س17/ يتوافر في المختبر من المركبات 1 كلوروبيوتان و 1 بيوتين ايهما نختار لتحضير 1 بيوتانول ؟

ج/ نحد مقارنة الصيغ البنائية للمركبات مع المركب المراد









لذا نختار المركب 1 كلوروبيوتان

الايثرات

وهي مركبات عضوية تحتوي على ذرة اوكسجين مرتبطة بمجموعتين الكيل قد متناظرة R – O – R او غير متناظرة R – O – R\

صيغتها العامة R – O – R وقانونها العام $C_nH_{2n+2}O$ والمجموعة الفعالة فيها هي C – O – C

$CH_3 – O – CH_3$	$CH_3 - O – CH_2 - CH_3$
ثنائي مث	اثيل مثيل ايثر
(ايثر متناظر)	(غير متناظر)




تسمية الايثرات حسب النظام الدولي IUPAC

تسمى الايثرات باسم الكوكسي الكان وحسب الاتي

نختار أطول سلسلة كاربونية مرتبطة بذرة الاوكسجين ونعتبرها السلسلة الام الأساس الاسم الالكان

نرقم السلسلة الكاربونية من الطرف الأقرب لذرة الكاربون المرتبطة بالأوكسجين مجموعة O – R الأقل بالأوكسجين

أ) ميثوكسي $[CH_3O –]$ ب) ايثوكسي $[CH_3CH_2O –]$ جـ) بروبوكسي $[CH_3CH_2CH_2O –]$

نكتب موقع واسم التفرعات الأخرى ان وجدت وحسب الاتي

رقم التفرع اسم التفرع رقم ذرة الكاربون اسم مجموعة اسم الكان المتصلة بمجموعة OR وفق السلسلة الأطول

مثال6/ اكتب الاسم النظامي للمركبات الاتية:

2)	$CH_3-CH_2-O-CH_3$ ميثوكسي ايثان	1)	CH_3-O-CH_3 ميثوكسي ميثان
4)	$CH_3-CH(OCH_2CH_3)-CH_2-CH_3$ ① ② ③ ④ 2 ايثوكسي بيوتان	3)	$CH_3-CH(OCH_3)-CH_3$ ③ ② ① 2 ميثوكسي بروبان
6)	$CH_3O-CH_2-CH(Cl)-CH_3$ ① ② ③ 2 كلورو 1 ميثوكسي بروبان	5)	$CH_3-O-C(CH_3)_2-CH_3$ ① CH_3، ② C، ③ CH_3 2 ميثوكسي بروبان 2

مثال7/ اكتب الصيغ البنائية لكل من المركبات الاتية

١) 2،2 ثنائي اثيل ميثوكسي هكسان ، 2) 2 مثيل بروبوكسي بنتان 2

1)	$CH_3-O-CH_2-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 2،2 يل ميثوكسي هكسان
3)	$CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-C(Cl)(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ 2 مثيل بروبوكسي بنتان 2

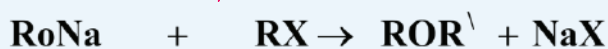
تحضير الايثرات

تحضير الايثرات مختبريا بطريقة وليمسون



$$R-OH+Na \longrightarrow RONa+\frac{1}{2}H_2$$

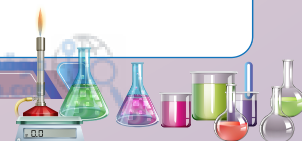
كحول الكوكسيد الصوديوم



$$RONa + RX \rightarrow ROR' + NaX$$

كوكسيد الصوديوم هاليد الالكيل

حفظ



انتبه! يجب استخدام هاليد الكيل اولي (RX) لأنه استخدام هاليد الكيل ثانوي او ثالثي الى تكوين مركبات غير مرغوب فيها

مثال8/ مبتدأ من الميثانول حضر ميثوكسي ميثان؟ ومن الايثانول حضر ايثوكسي ايثان؟

ج/



$CH_3OH + Na \longrightarrow CH_3ONa$ ميثوكسيد الصوديوم



$CH_3ONa + CH_3Br \longrightarrow CH_3 - O - CH_3 + NaBr$

ميثوكسي ايثان



$CH_3CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa$ ايثوكسيد الصوديوم



$CH_3CH_2ONa + CH_3CH_2Br \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + NaBr$

ايثوكسي

س18/ أ/ اكتب نواتج معادلة تحضير ايثوكسي بيوتان من الايثانول؟

ب/ اكمل نواتج التفاعل الاتي ؟



$CH_3CH_2CH_2 - Br \quad + \quad CH_3 - ONa \longrightarrow ?$

بروميد البروبيل (برومو بروبان) ميثوكسيد الصوديوم

خواص الايثرات

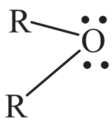
الخواص الفيزيائية:

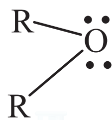
ثوكسي ميثان وميثوكسيد ايثان هي غازات في درجة الحرارة الاعتيادية بينما تكون معظم الايثرات الأخرى سوائل متطايرة بدرجة الغرفة كونها تملك درجة غليان واطئة قابلية للاشتعال بصورة كبيرة وعديمة اللون وتمتاز بروائح مقبولة

درجة غليانها اوطئ من تلك التي تكون للكحولات المناظرة لها؟

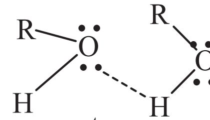
بسبب عدم قدرة الايثرات على تكوين أواصر هيدروجينية بينية بين جزيئ

الايثرات قليلة الذوبان في الماء؟ بسبب عدم قابليتها على تكوين أواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء عدا تلك تمتلك مجاميع الكليلية فتكون ذائبة في الماء بشكل جزئي كما الحال في الكحولات ومثال ذلك



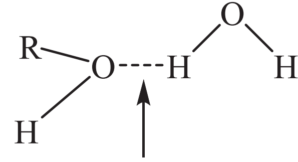


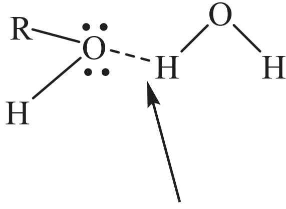
الايثرات بينهما اصرة هيدروجينية فتكون درجة غليانها واطئة



وجود اصرة هيدروجينية بين جزيئات الكحولات لذلك درجة غليانها عالية

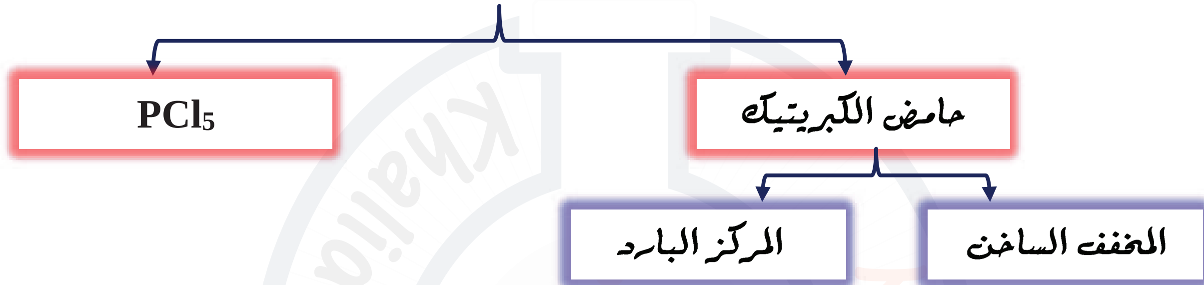




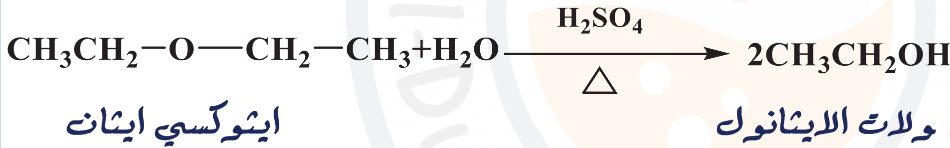


ب الخواص الكيميائية

الايثرات مركبات مستقرة الى حد ا فهي لا تتفاعل مع القواعد ولا مع العوامل المؤكسدة او المختزلة ولامع الفلزات الفعالة وانما تدخل في التفاعلات الاتية:



تتفاعل الايثرات مع حامض الكبريتيك المخفف وبالتسخين لتعطي الكحولات



$$CH_3CH_2-O-CH_2-CH_3+H_2O \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4} 2CH_3CH_2OH$$

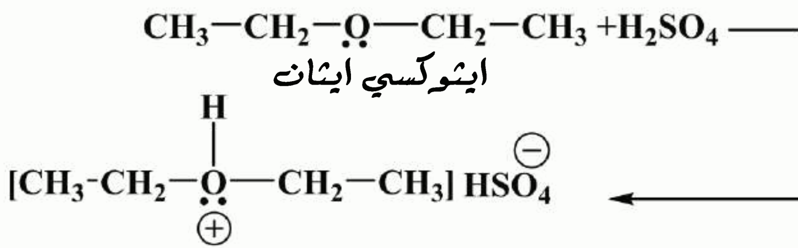
ايثوكسي ايثان — ولات الايثانول

حفظ: يستخدم التفاعل للتميز بين الايثرات والالكانات لأنها لا تتفاعل مع الحوامض

انتبه!!

اذا تفاعلت الايثرات مع حامض الكبريتيك المركز H_2SO_4 البارد او HCl فانها تعطي املاح الاوكسونيوم حيث تهب الايثرا زوج من الالكترونات الى ايوم الهيدروجين لتكوين هذه الاملاح تكون ذائبة في المحلول المحمض.

من الممكن ان يعاد تكون الايثرات من خلال معاملة ايون الاوكسونيوم مع الماء حسب التفاعل:

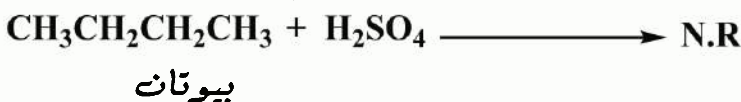


$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-CH_2-CH_3 + H_2SO_4$$

ايثوكسي ايثان

$$\longrightarrow [CH_3-CH_2-\overset{H}{\underset{\oplus}{O}}-CH_2-CH_3]\ HSO_4^{\ominus}$$

ملح الاوكسو وم لايثوكسي ايثان



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow N.R$$

بيوتان



تفاعل الايثرات مع PCl_5 خماسي كلوريد الفسفور لتعطي كلوريدات الالكيل $R-Cl$



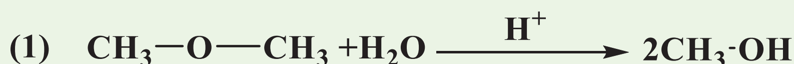
$$RO-R' + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} R-Cl + R'-Cl + POCl_3$$



$$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} 2CH_3CH_2Cl + POCl_3$$

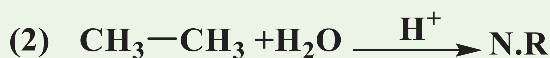
اثير متناظر   كلورو ايثان

س19/ كيف تميز بين ميثوكسي ميثان والايثان؟



$$(1)\quad CH_3-O-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} 2CH_3\text{-}OH$$

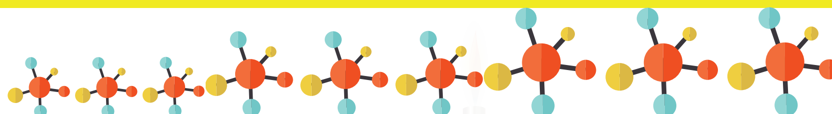
ميثوكسي ميثان   ميثانول



$$(2)\quad CH_3-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} N.R$$

الالديهايدات

الالديهايدات	الكيتونات
الالديهايدات: مركبات عضوي تحتوي على مجموعة الكاربونيل $[-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-]$ مرتبطة بأحد طرفيها ذرة هيدروجين والطرف الاخر اما مجموعة الكيل (R) او هيدروجين	الكيتونات: مركبات عضوية تحتوي على مجموعة كاربونيل $[-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-]$ على طرفيها مجموعتين الكيل (R)
صيغتها العامة $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	صيغتها العامة: $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R$
قانونها العام $C_nH_{2n}O$	قانونها العام: $C_nH_{2n}O$
المجموعة المعوضة الفعالة $-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$ الكاربونيل	المجموعة المعوضة الفعالة: $-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$ الكاربونيل

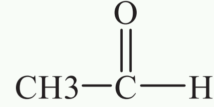
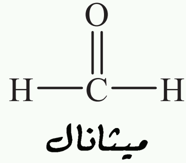
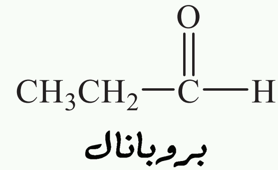
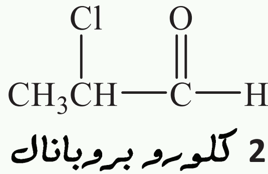


تسمية الالديهايدات

نبدا بترقيم السلسلة الكاربونية في الالديهايد من ذرة كاربون مجموعة الكاربونيل اذ حيث تأخذ رقم واحد

تختار أطول سلسلة كاربونية حيث تعطي اسم الالكان المقابل واضافة مقطع تسمى التفرعات كما مر



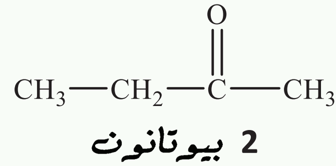
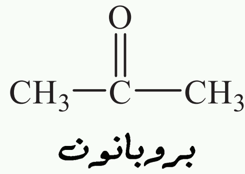
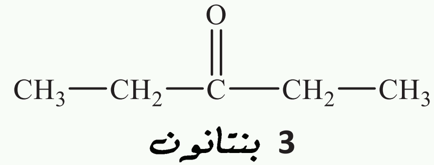
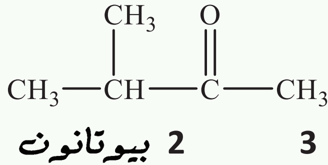
	 ميثانال
 بروبانال	 2 كلورو بروبانال

تسمية الكيتونات

نبدأ بترقيمها من الطرف الأقرب لمجموعة كاربونيل الكيتون نختار أطول سلسلة كاربونية مستمرة

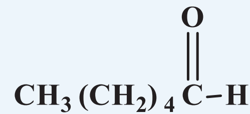
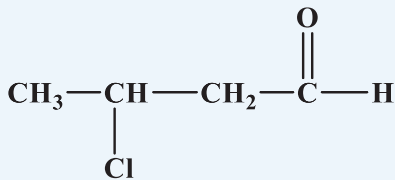
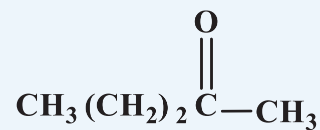
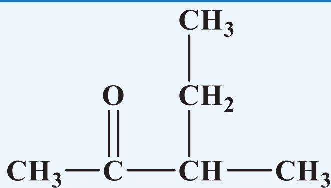
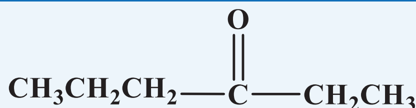
يعطي اسم الالكان المقابل مع ذكر رقم ذرة مجموعة الكاربونيل المرقمة مع إضافة مقطع

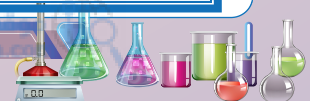
تسمى التفرعات كما مر

 2 بيوتانون	 بروبانون
 3 بنتانون	 3 2 بيوتانون



س20/ اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي؟



س21/ ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي:

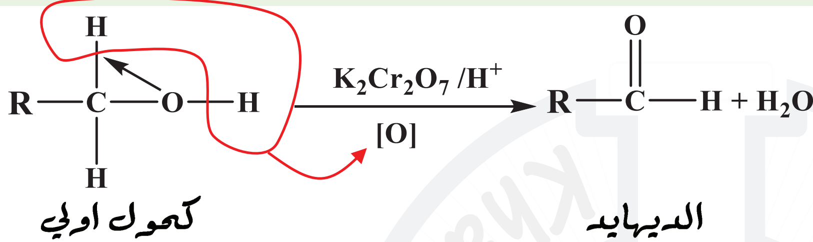
١) 3 مثيل بيوتانال

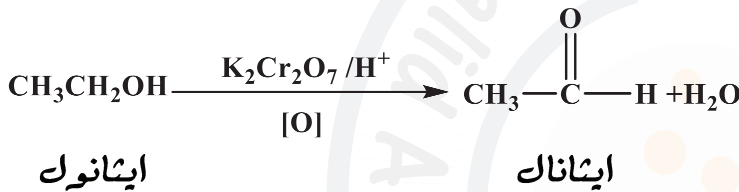
2) 2 هكسانون

3) 3 4 هبتانون

تحضير الالديهايدات والكيتونات مختبرياً

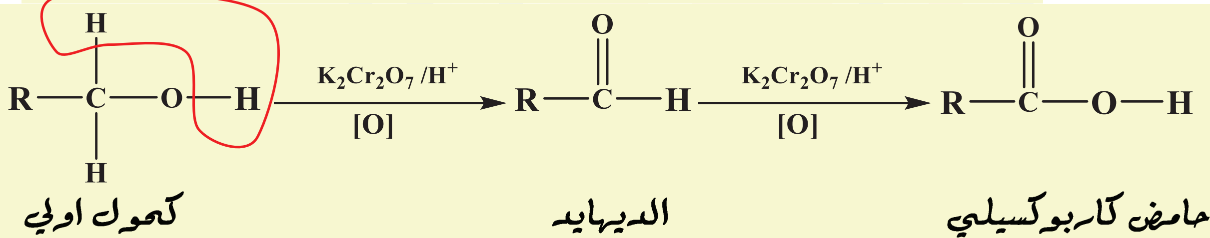
أ// تحضير الالديهايدات مختبرياً من اكسد الكحولات الأولية 1 باستخدام محلول محمض لثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ او البرمنكنات $KMnO_4$ وكما يأتي :



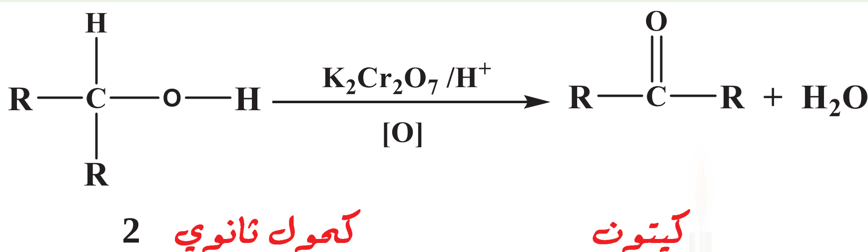


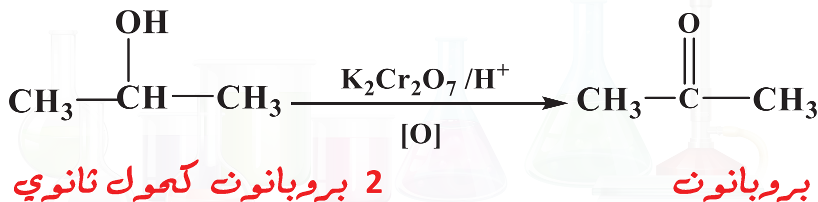
انتبه (مهم)!!؟

اذا بقي الالديهايد الناتج في التفاعل أعلاه في المزيج التفاعل فانة سوف يتاكسد الى حامض كاربوكسيلي لذلك يجب السيطرة على عملية الاكسدة.



ب// تحضير الكيتونات مختبريا من اكسدة الكحولات الثانوية بواسطة $K_2Cr_2O_7$ المحمض

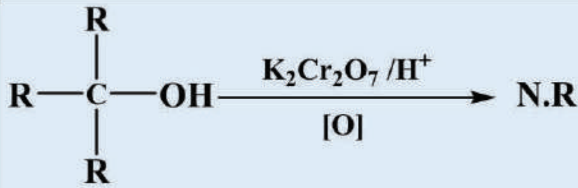






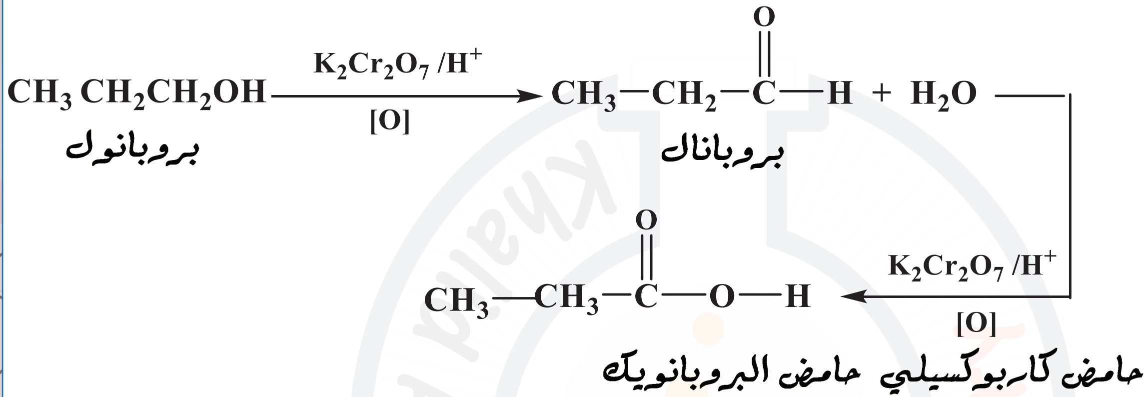


انتبه!! نلاحظ ان عملية الأكسدة لا تتم الكحول الثالث يلانه لا يعاني اكسدة في هذه الظروف.

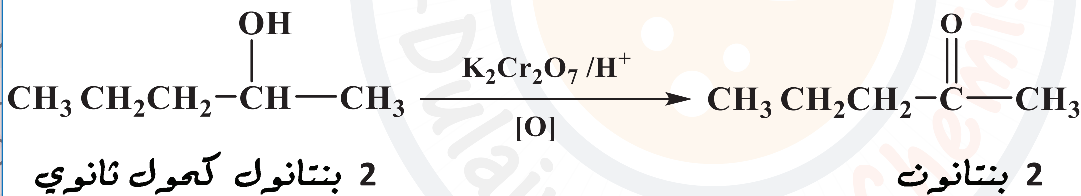


مثال9/ ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية: 1 بروبانول 2 بنتانول

ج:



//



س22/ حضر كلا من المركبات التالية باستخدام كحول مناسب؟

(1) ايثانال (2) 2 بيوتانون

ج/



س23/ اكتب الاسم والصيغة البنائية للكحول الذي يتاكسد ليعطي

أ) ايثانال ب) 2 ميثل بروبانال ج) 2 بيوتانون

ج/

س24/ مبتدأ من الأثيلين حضر الايثانال (بالمعادلات)؟

ج/



خواص الايهايدات والكيتونات

الخواص الفيزيائية:

تكون جميع الالديهايدات والكيتونات سوائل في درجة عدا الميثانال الفورمالديهايد

تمتاز الالديهايدات بامتلاكها روائح غير مقبولة بينما تتميز الكيتونات بامتلاكها روائح مقبولة

تكون كثافة هذه المواد اقل من كثافة الماء

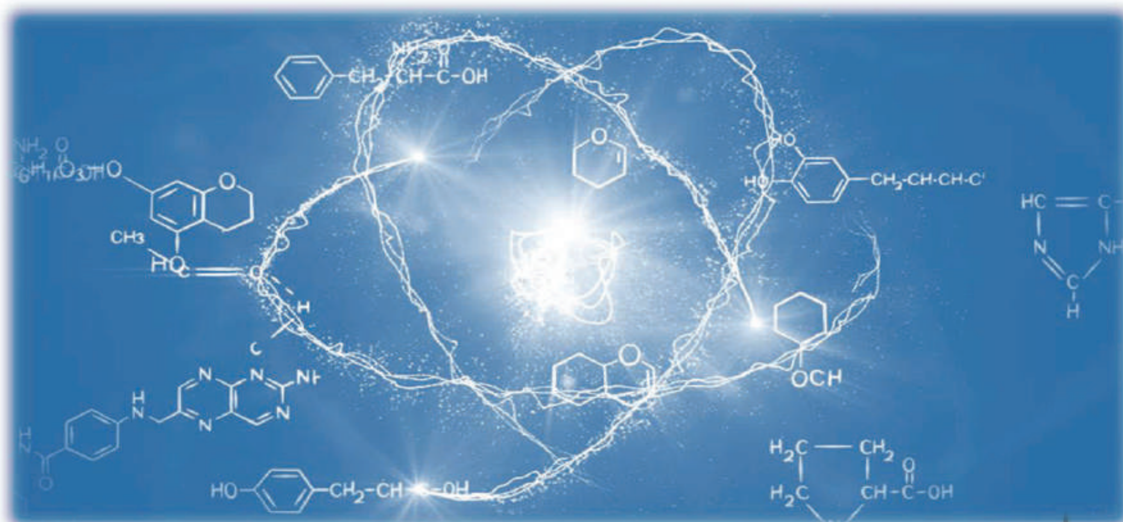
تعتبر الالديهايدات والكيتونات مركبات قطبية ويمكنها ان تمتزج مع الماء؟

/ بسبب قطبية مجموعة الكاربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ وتكونها أواصر هيدروجينية مع الماء

تذوب في المذيبات العضوية كالايثر

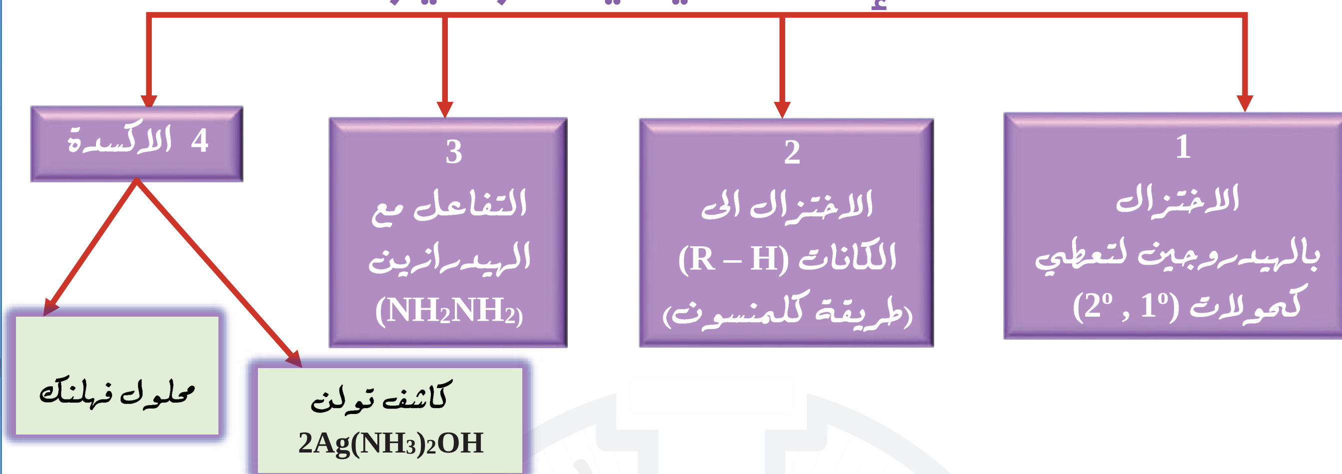
درجة غليانها اعلى من الجزيئات غير القطبية الالكانات ولكنها اقل من درجة غليان الكحولات التي تمتلك مولية متقاربة ومثال ذلك

CH_3-OH كحول المثيل $M = 32(g\backslash mol)$ bp درجة غليان	$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ $M = 30(g\backslash mol)$ $bp = (-21C\ )$	CH_3-CH_3 $M = 30(g\backslash mol)$ ميثانول $bp = (-89C\ )$ 64.5C
$CH_3-\underset{}{\overset{OH}{\overset{\|}{CH}}}-CH_3$ 2 بروبانول $M = 60$ $bp = 82.5C$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{CH}}-CH_3$ اسيتون $M = 58$ $bp = -65C$	$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\|}{CH}}-CH_3$ ايزوبيوتان $M = 58$ $bp = -12C$



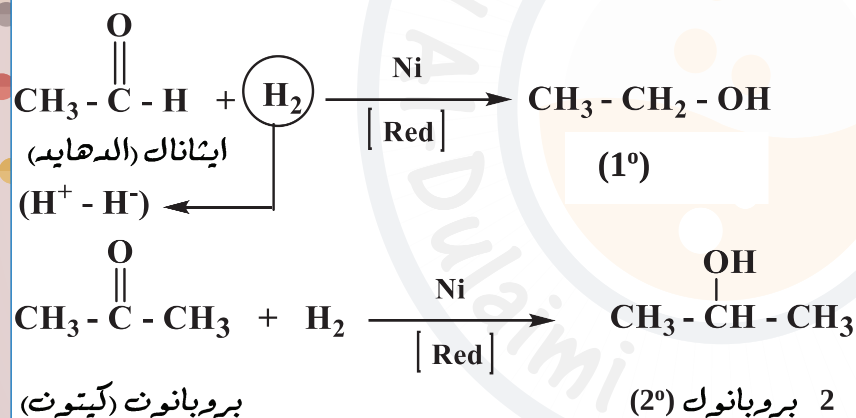


ب الخواص الكيميائية

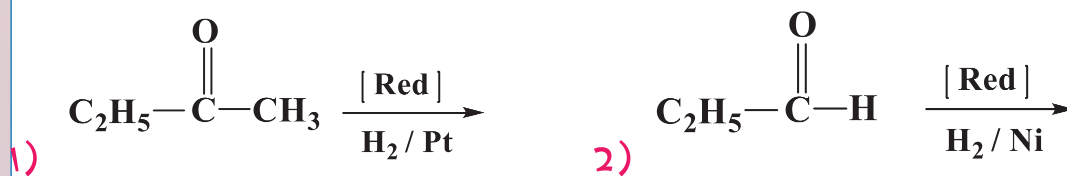


1) اختزالها بالهيدروجين (H_2)

بوجود Ni Pt كعامل مساعد لتعطي الالديهايدات كحولات أولية (1°) الكيتونات كحولات ثانوية (2°) كما موضح ادناه.



س 25/ أكمل المعادلتين الاتيتين:



ج/



2) الاختزال الى الالكانات (R – H) طريقة كلمنسون

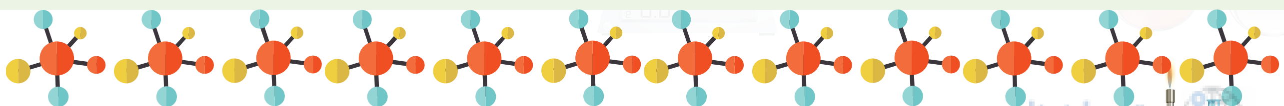
وتتضمن طريقة كلمنسون اختزال الالديهايدات والكيتونات الى الالكانات المقابلة (تحمل نفس عدد ذرات الكاربون) حيث يستخدم ملغم (زئبق خارصين) (Zn/Hg) في محلول HCl كعامل مختزل وكما

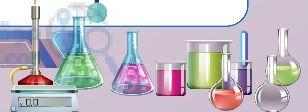
⇐ (عملية الاختزال عكس عملية الاكسدة في الكحولات) ⇒

الالديهايدات	الكيتونات
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} R-CH_3$ الكان مقابل $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} CH_3-CH_3$ **الخلاصة:** حذف (سحب) O واضافة H_2 كاربون مجموعة الكاربونيل.	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R' \xrightarrow[HCl]{Hg/Zn} R-CH_2-R'$ الكان مقابل $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C_2H_5 \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} CH_3-CH_2-C_2H_5$ 2 بيوتانون بيوتان

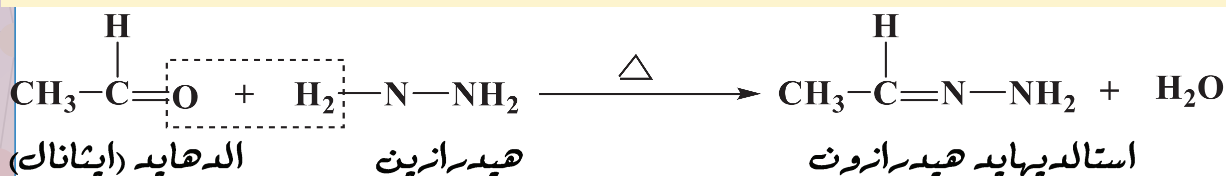
س26: حضر البروبان من البروبانال والبنتان من 2 بنتانون

ج/





3) تفاعل الالديهايدات والكيتونات مع الهيدرازين NH_2NH_2



ملاحظة

يستخدم هذا التفاعل للكشف على وجود مجموعة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات حيث تدل نواتج الهيدرازون (الملونة باللون الأصفر البرتقالي) وجود تلك المجموعة.

س27/ اكتب تفاعل إضافة الهيدرازين الى البروبانال؟

او

س27/ مبتدأ بالبرونانال حضر هيدرازون؟

ج/

س28/ كيف يمكن الكشف عن مجموعة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات؟

ج/

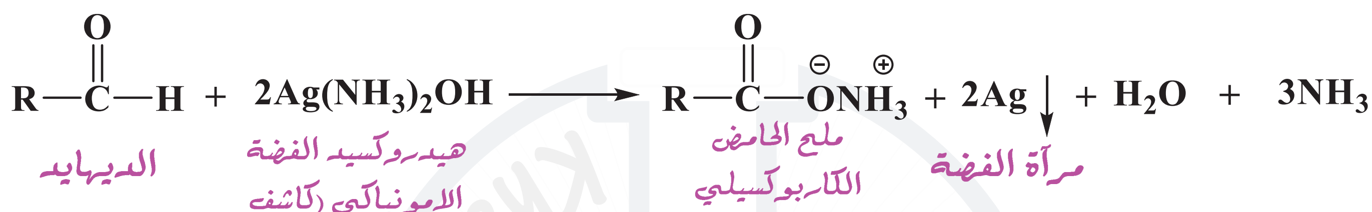


4) الاكسدة

تستخدم للتميز بين الالديهايدات والكيتونات حيث تتأكسد الالديهايدات بسبب وجود ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة كاربون مجموعة الكاربونيل وينتج عن ذلك الحامض الكاربوكسيلي المقابل. بينما لا يستجيب الكيتون لعملية الاكسدة عند الظروف الاعتيادية ويمكن التمييز بينهما حسب التفاعلات الاتية:

أ) كاشف تولن. ب) لول فهلنك.

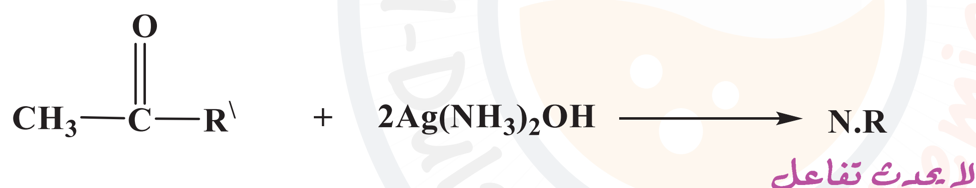
أ) كاشف تولن: هو عبارة عن محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $[2Ag(NH_3)_2OH]$ حيث يستخدم للكشف عن وجود الالديهايدات حسب التفاعل الاتي:



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{N}H_3 + 2Ag\downarrow + H_2O + 3NH_3$$

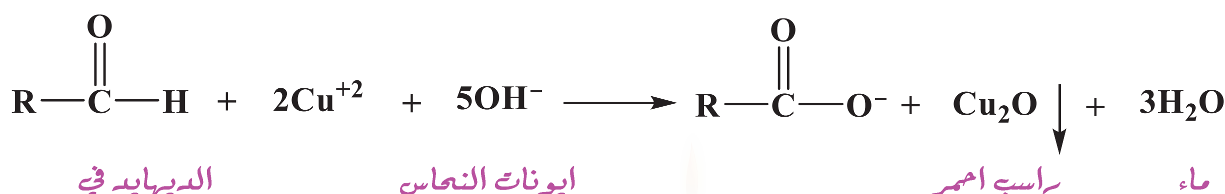
حيث تختزل ايونات الفضة من الكاشف ليترسب على جدران انبوبة التفاعل على شكل فلز الفضة وعلى هيئة مرآة فضية مميزة جداً. دلالة على وجود مجموعة الالديهايدات.

لا يتفاعل الكيتون مع هذا الكاشف:



$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow N.R$$

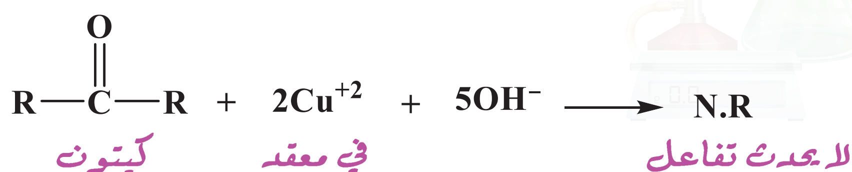
ب) محلول فهلنك: وهو محلول لملح كبريتات النحاس (II) القاعدية يحتوي على جذور سالبة مثل السترات والترترات لمنع تكون راسب هيدروكسيد النحاس وذلك لأنها تكون معه معقدات مستقرة دائماً. يستخدم محلول فهلنك للتمييز بين الالديهايدات والكيتونات وحسب المعادلة الاتية:



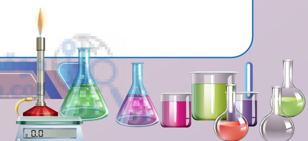
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Cu^{+2} + 5OH^- \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

تتأكسد الالديهايدات بواسطة محلول فهلنك حسب التفاعل أعلاه حيث تختزل ايونات النحاس (II) أوكسيد النحاس (I) ذو اللون الأحمر ويدل هذا اللون على وجود الالديهايد في الجزئي.

أما الكيتونات فلا تتفاعل مع محلول فهلنك.



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + 2Cu^{+2} + 5OH^- \longrightarrow N.R$$

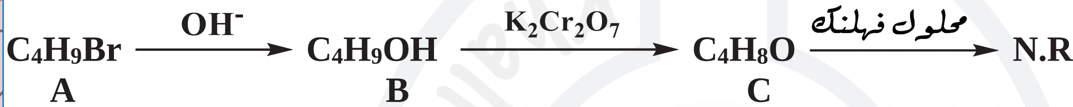


س29/ كيف تميز علمياً بين مركب البروبانال والبروبانون بواسطة:

أ) محلول فهلنك. ب) كاشف تولن.

ج/

س30/ ادرس مخطط التفاعل الاتي واجب على الأسئلة التي تليه:



أ) اكتب الصيغة البنائية لكل من A , B , C

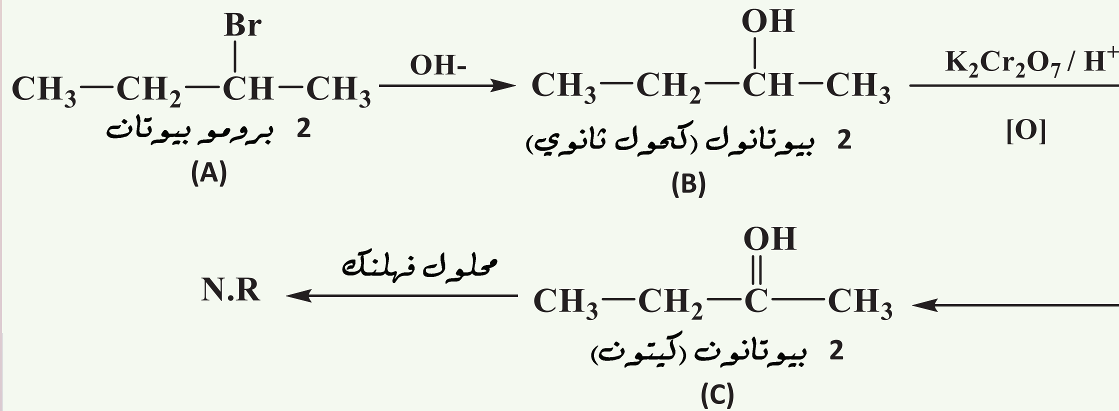
ب) اعط أسماء كل من A , B , C

ج) ايهما اعلى درجة غليان C ام B ولماذا.

د) اكتب صيغة بنائية أخرى للمركب B لا يتأكسد بواسطة $K_2Cr_2O_7$ المحمضة؟

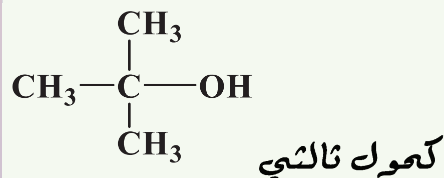
ج: (أوب) المركب الأول A هاليد الكليل ولكن يجب معرفة اذا كان اولي ام ثانوي ام ثالثي والمركب B كحول وأيضا يجب معرفة اذا كان اولي ام ثانوي ام ثالثي وبما ان المركب C لا يتفاعل مع محلول فهلنك لذا فهو كيتون اذا يجب ان يكون الكحول ثانوي (B) والهاليد الكيل ثانوي ايضاً حسب الاتي:

C_4H_9Br



ج) C 2 بيوتانون (كيتون) أما المركب B فهو كحول (2 بيوتانول) حيث يكون اعلى درجة غليان من الكيتون بسبب وجود أواصر هيدروجينية بينية أما الكيتون (C) فلا يمتلك ذلك.

د) الصيغة البنائية الأخرى للمركب B فهو كحول ثالثي الذي لا يتأكسد بواسطة $K_2Cr_2O_7$ / H





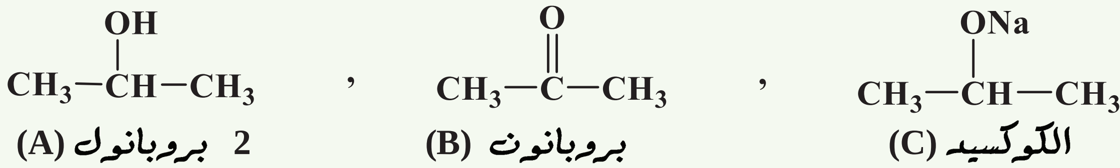
س31/ يتكون المركب A من ثلاث ذرات كاربون يتأكسد ليعطي المركب B وهذا بدوره لا يعطي كشف محلول فهلنك. وعند تفاعل المركب A مع فلز الصوديوم ينتج المركب C . اما اذا اختزل المركب B فأنه يعطي المركب A .

أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من المركبات A و B و C

ب) اكتب المعادلات الكيميائية لتكوين المركبات A و B و C

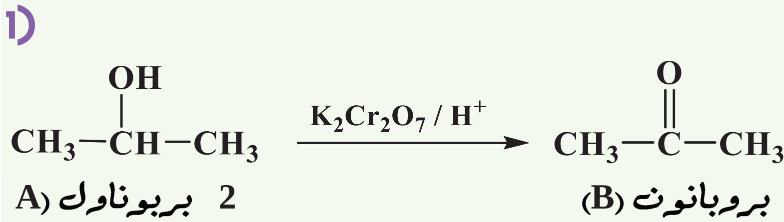
ج:

أ) A هو كحول ثانوي لأنه يتأكسد فيعطي كيتون الذي لا يعطي كشف محلول فهلنك. ويتفاعل المركب (A) الكحول الثانوي مع فلز الصوديوم ليعطي الالكوكسيدات وعند اختزال الكيتون فأنه يعطي الكحول الثانوي (A) لهذا فأن الصيغ البنائية هي كالاتي:

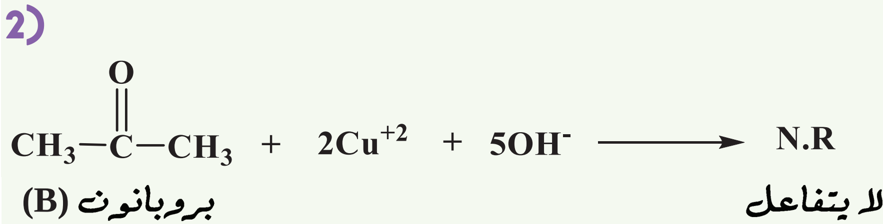


ب) أما المعادلات الكيميائية لتكوين هذه المركبات (C , B , A) فهي كالاتي:

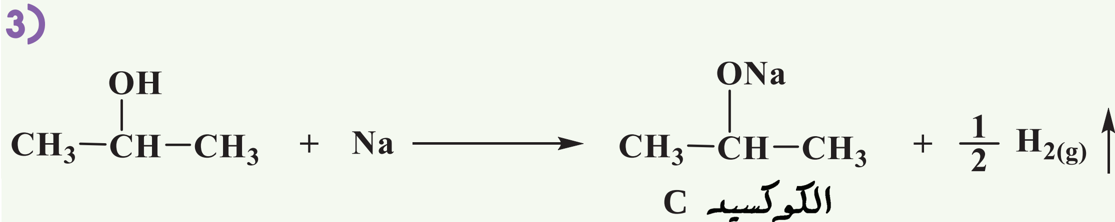
1)



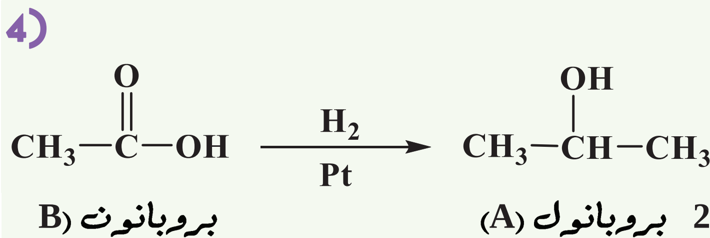
2)

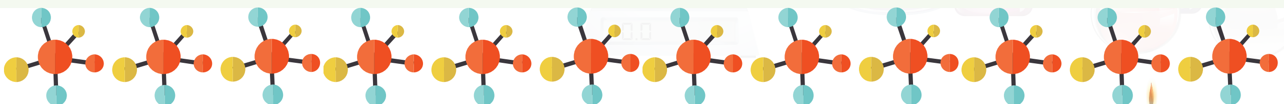


3)



4)







الحوامض الكاربوكسيلية

وهي مركبات عضوية المجموعة الفعالة فيها مجموعة الكاربوكسيل (-COOH)

صيغتها العامة R – COOH وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$

تسمية الحوامض الكاربوكسيلية حسب نظام IUPAC.

1) نبدأ بترقيم أطول سلسلة كاربونية مستمرة ولكن ابتداء من ذرة كاربون مجموعة الكاربوكسيل ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) حيث تأخذ الرقم 1

2) نبدأ التسمية بكتابية كلمة (حامض) ثم التفرعات ان وجدت كما مر سابقاً واخيراً يكتب اسم الالكان الذي يدل على عدد ذرات الكاربون في السلسلة ويضاف له مقطع والدال على وجود مجموعة الكاربوكسيل في المركب.

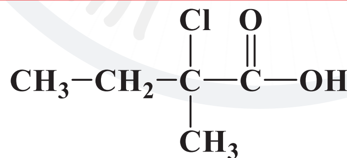
CH_3-CH_2-COOH	CH_3COOH	H – COOH
البروبانويك	حامض الايانويك	حامض الميثانويك

$CH_3(CH_2)_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حامض البنتانويك

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حامض الايثانويك (حامض الخليك)

$CH_3-CH_2-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-COOH$ 3 4 ثنائي مثيل هكسانويك

$CH_3-\overset{Br}{\overset{|}{CH}}-COOH$ 2 بروموبروبانويك



س32/ أ) اكتب الاسم النظامي للمركب:

ب) أرسم الصيغة البنائية لكل من المركبات الاتية:

١) 2 مثيل بيوتانويد 2) 3 كلورو بروبانويد

ج:

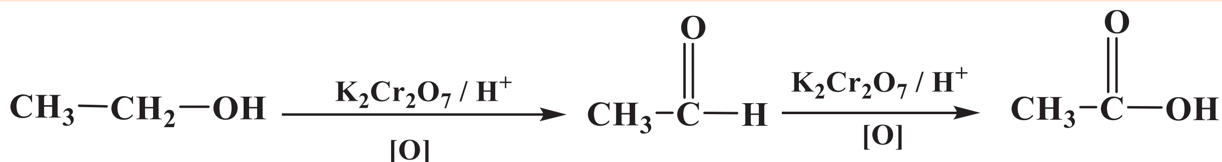


طرق تحضير الحوامض الكاربوكسيلية

1) أكسدة الكحولات الأولية (1^o) او الالديهايدات (تستخدم لتحضير الحوامض الكاربوكسيلية فقط)

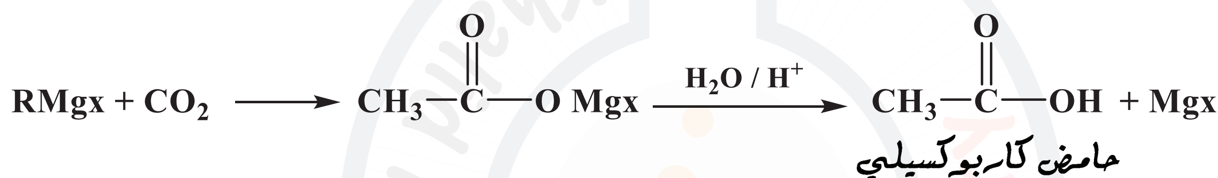
2) من هاليد الالكيل وكاشف كرينيارد.

(1) أكسدة الكحولات الأولية (1^o) او الالديهايدات:



(2) تفاعل كاشف كرينيارد (RMgx) مع غاز CO_2 لتحضير الحامض الكاربوكسيلي:



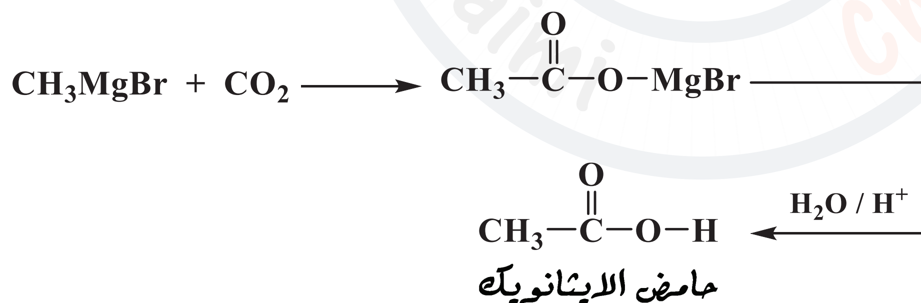




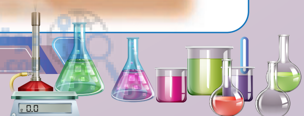
يجب ان تكون مجموعة الالكيل اقل بذرة كاربون واحدة من الحامض الكاربوكسيلي المطلوب تحضيره لأن CO_2 سوف تعوض هذا النقص.

مثال 10/ باستخدام بروميد المثيل حضر حامض الايانويك.





Organic Chemistry



س33/ حضر حامض البروبانويك من: (أ) بروميد الاثيل. (ب) البروبانال.

ج:

الخواص العامة للحوامض الكاربوكسيلية

الخواص الفيزيائية:

الحوامض الكاربوكسيلية ذات الكتل المولية الواطئة (اقل من C_{10}) تكون سوائل.

ذات رائحة حادة وغير مقبولة.

تزداد درجة غليانها بزيادة كتلتها المولية ويقل ذوبانها في الماء بزيادة كتلتها المولية.

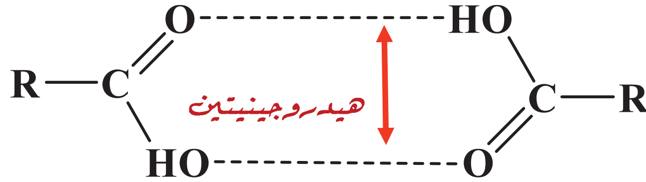




علل: درجة غليان الحوامض الكاربوكسيلية اعلى من درجة غليان الكحولات المقابلة؟

1) لأنها تحتوي على اصرين هيدروجينيتين بين كل جزيئتين من جزيئات الحامض.

2) بسبب الصفة القطبية الكبيرة لمجموعة الكاربوكسيل (COOH) في جزيئة الحامض والتي تفوق تلك المناظرة لها في الكحولات



ب الخواص الكيميائية

تفاعل الحوامض مع

- $NaOH$
- $NaHCO_3$
- ROH
- الاختزال الى الكحولات بوجود ($LiAH_4$)

(1) حامضية الحوامض الكاربوكسيلية:

تكتسب الحوامض الكاربوكسيلية صفتها الحامضية من قابليتها على فقدان بروتون (H^+) مجموعة الكاربوكسيل والتفاعل مع القواعد بسهولة لتكوين ملح وماء.



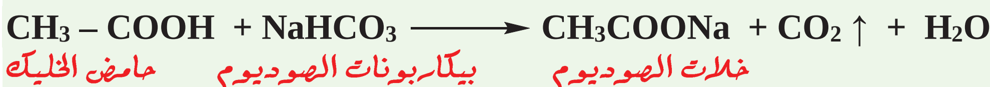


(2) تفاعل الحوامض الكاربوكسيلية مع الكاربونات والبيكاربونات:



س34/ اكتب معادلة تفاعل حامض الخليك مع بيكاربونات الصوديوم؟

ج:



(3) التفاعل مع الكحولات (الاسترة) :

تتفاعل الحوامض الكاربوكسيلية مع الكحولات بوجود عامل مساعد مناسب مثل H_2SO_4 HCl لتكوين الاستر المقابل ويكون هذا التفاعل انعكاسي ويدعى بالاسترة وكما في المثال التالي:



$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + H-OR \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-R + H_2O$$

حامض كاربوكسيلي   كحول



$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + H-OC_2H_5 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-C_2H_5 + H_2O$$

اثيل ايثانوات

(4) اختزال الحوامض الكاربوكسيلية الى الكحولات الأولية:

وذلك باستخدام عوامل مختزلة مثل ($LiAlH_4$) هدريد الليثيوم الالمنيوم ولكنها لا تختزل باستخدام H_2/Ni كما في المثال الاتي:



$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2OH$$

حامض الايانويك   كحول الايثانول

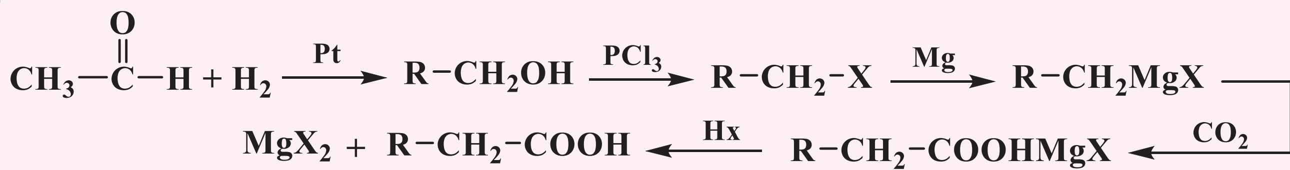
مثال11/ مبتدأ بالايثانال حضر حامض البروبانويك؟



$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$$

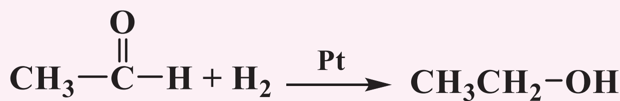
ايثانال   بروبانويك

ج: نبدأ بالمعادلات العامة للحل:



$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} R-CH_2OH \xrightarrow{PCl_3} R-CH_2-X \xrightarrow{Mg} R-CH_2MgX$$

$$R-CH_2MgX \xrightarrow{CO_2} R-CH_2-COOHMgX \xrightarrow{Hx} MgX_2 + R-CH_2-COOH$$



$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2-OH$$

كحول الايثانول

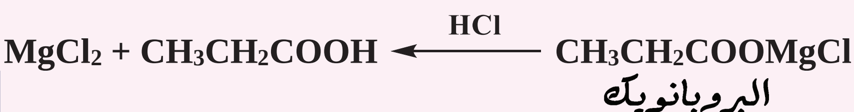


$$3CH_3CH_2-OH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2-Cl + H_3PO_3$$

كلورو ايثان



$$CH_3CH_2-Cl + Mg \longrightarrow CH_3-CH_2MgCl + CO_2$$



$$CH_3CH_2COOMgCl \xrightarrow{HCl} MgCl_2 + CH_3CH_2COOH$$

البروبانويك



س35/ مبتدأ بالبروبانال حضر حامض البيوتانويك؟

ج:

مثال 12/ مبتدأ بكلوريد الاثيل حضر حامض البروبانويك؟

ج:

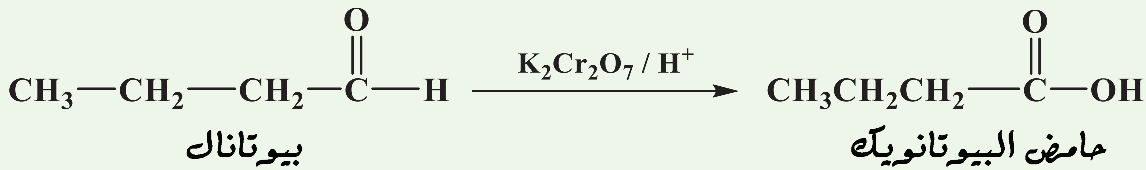


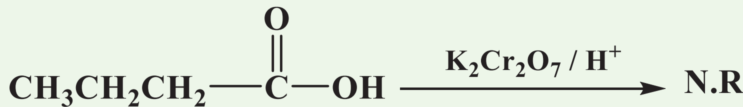
كلوريد الاثيل



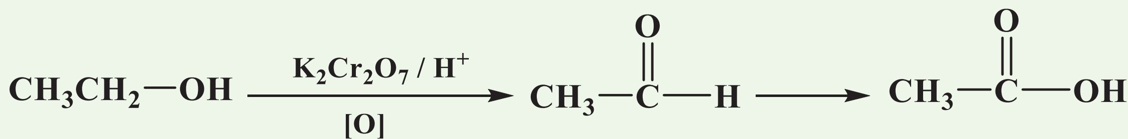
س36/ كيف تميز: (١) بيوتانال وحامض البيوتانويك؟ (2) الايثانول وحامض الايثانويك؟

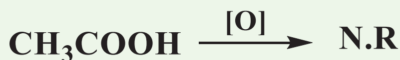
ج: 1





2









س37/ من حامض الخليك حضر ايثانال؟

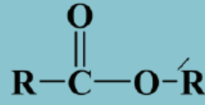
ج:

س38/ حضر حامض البيوتانويك من كحول البيوتانول؟

ج:



الاسترات

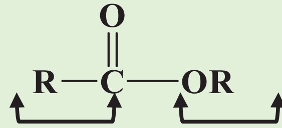


هي مركبات عضوية مشتقة من الحوامض الكاربوكسيلية تشترك معها بوجود مجموعة الكاربوكسيل [R – C – O –] أما الطرف الاخر فمرتبط بمجموعة (IR) الكيل بدل الهيدروجين الحامضية [R – C – O – R\]

صيغتها العامة  وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$

تسمية الاسترات حسب نظام (IUPAC):

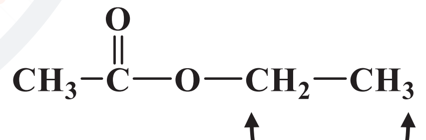
تسمى الاسترات باتباع طريقة بسيطة وذلك بتقسيم جزيئة الاستر الى قسمين احدهما مشتق من الحامض الكاربوكسيلي والثاني مشتق من الكحول.

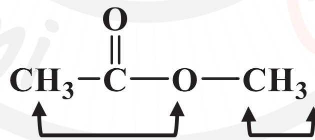


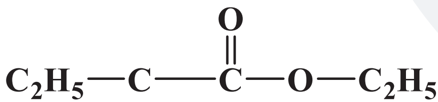
ويمكن تسميتها باتباع الاتي:

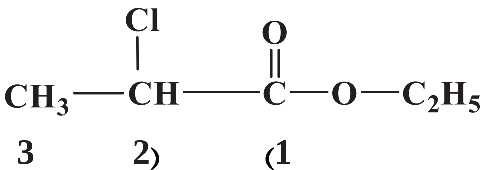
(1) يذكر اسم الالكيل الموجود في الجزء الكحولي (OR) والمرتبط بالأوكسجين مباشرة.

(2) يكون بقية اسم الاستر هو ذكر اسم الالكان حسب عدد ذرات الكاربون الموجودة في الجزء الحامضي مع إضافة المقطع الى نهاية اسم الالكان وحسب الاتي:


اثيل ايثانوات


مثيل ايثانوات

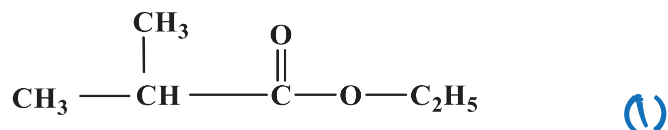

اثيل بروبانوات

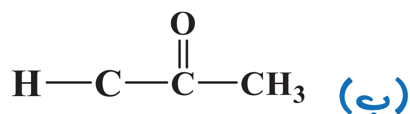

2 كلورو بروبانوات

سيأتي الحُلم في مِشكاةِ فَجرٍ
و عندَ الصُّبح تبتَسِمُ الأماني!



س39/ اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي:

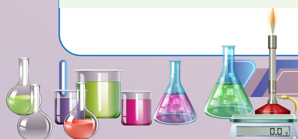
(أ) 

(ب) 

ج:

س40: ارسم الصيغة البنائية للمركب الاتي: بروبيل 2 3 ثنائي مثيل هكسانوات

ج:



تحضير الاسترات

يمكن تحضير الاسترات بطريقتين

من تفاعل حامض عضوي مع كحول.

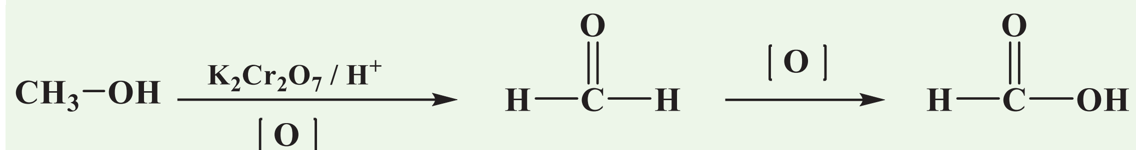


من تفاعل كلوريد الاستيل مع كحول.

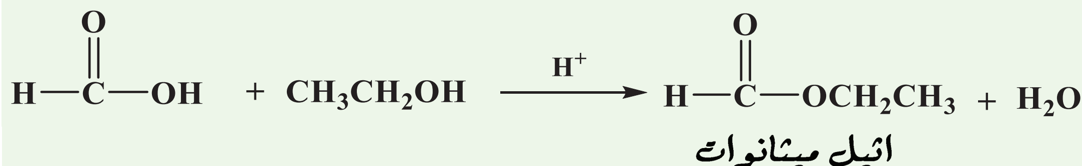


س42: ١ـ مبتدأ بالميثانول حضر أثيل ميثانوات. 2ـ مبتدأ بالإيثانول حضر مثيل بروبانوات.
3ـ مبتدأ بكلوريد الأستيل حضر أثيل ايثانوات.

ج: 1



ميثانول ميثانال حامض الميثانويك



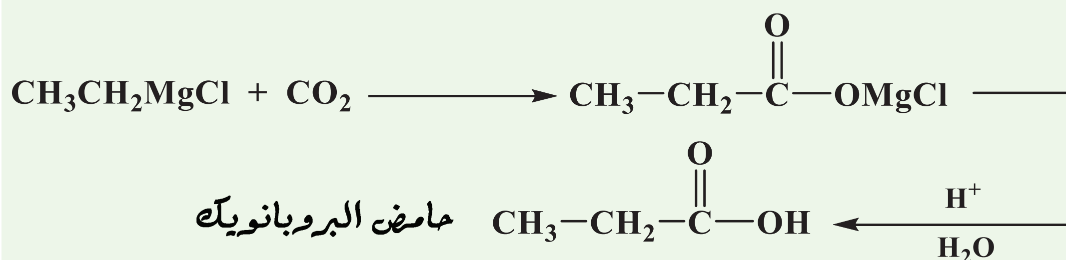
اثيل ميثانوات

2

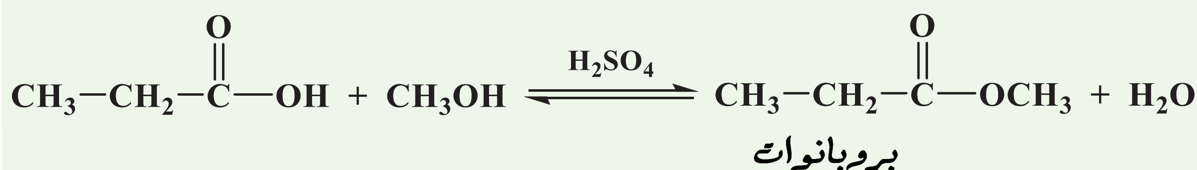




كاشف كرينيارد

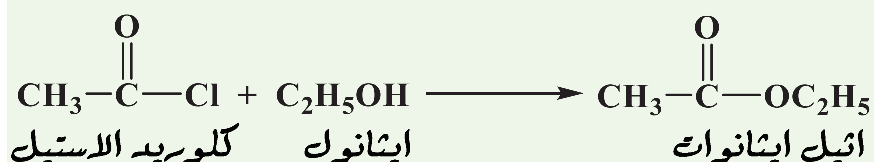


حامض البروبانويك



بروبانوات

3



كلوريد الاستيل ايثانول اثيل ايثانوات



أ) الخواص الفيزيائية للاسترات

1- تظهر الاسترات صفة قطبية في جزيئاتها الا انه يقل تأثيرها بازدياد الجزء الهيدروكاربوني غير القطبي.

2- لا يمكن للاسترات ان تكون أواصر هيدروجينية بين جزيئاتها لذا فان درجة غليانها اقل من الحوامض الكاربوكسيلية.

3- لا يمكن لمعظم الاسترات ان تذوب في الماء لكنها تذوب في المذيبات العضوية.

4- تستخدم الاسترات كمذيبات عضوية جيدة.

تفاعلات الاسترات

1- التحلل في وسط حامضي

2- التحلل في وسط قاعدي

ب) الخواص الكيميائية للاسترات

أ- التحلل المائي للاسترات في محيط حامضي:

وهي عكس عملية تحضيرها من الكحولات مع الحوامض الكاربوكسيلية حيث يتم تفاعل H_2O

HCl H_2SO_4

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + R'-OH$$

استر — حامض كاربوكسيلي — كحول

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + CH_3CH_2OH$$

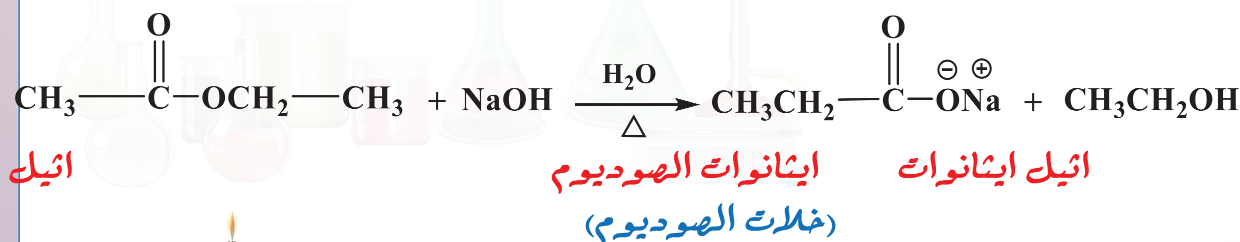
أثيل ايثانوات — حامض الايثانويك — ايثانول

ب- التحلل المائي للاستر في محيط قاعدي (صناعة الصابون):

وينتج عن ذلك ملح الصوديوم للحامض الكاربوكسيلي مع الكحول وهذا التفاعل مهم جداً لأنه يستخدم في تحضير الصابون ويدعى بتفاعل الصوبنة) كما انه يستخدم للكشف عن الاسترات حسب المعادلة التالية:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R' + NaOH \xrightarrow[\triangle]{H_2O} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} + R-OH$$

استر — ملح الحامض الكاربوكسيلي — كحول



$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_2-CH_3 + NaOH \xrightarrow[\triangle]{H_2O} CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} + CH_3CH_2OH$$

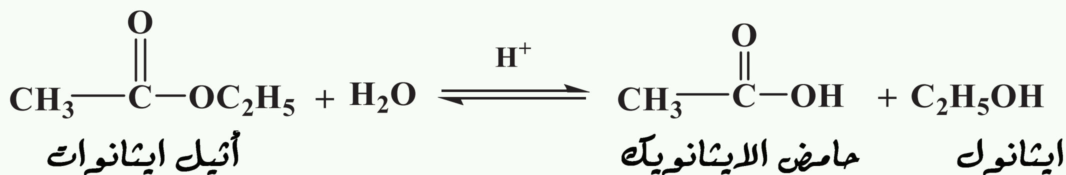
اثيل — ايثانوات الصوديوم — اثيل ايثانوات

(خلات الصوديوم)

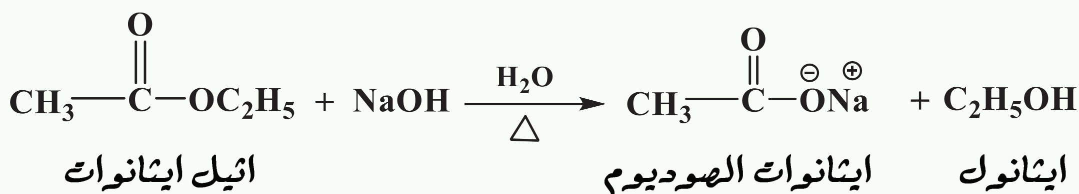


س42/ وزاري: اكتب تفاعلات التحلل المائي لاثيل ايثانوات مرة في وسط حامضي ومرة أخرى في وسط قاعدي.

ج: 1 في وسط حامضي:



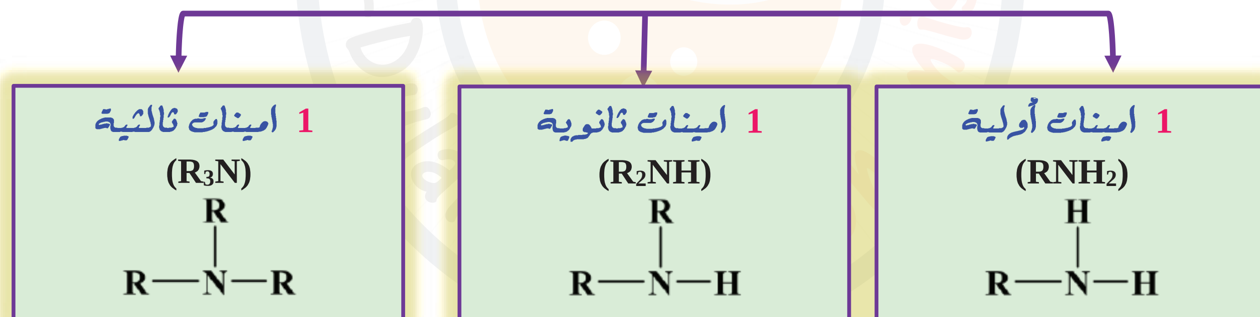
2



الامين

هي مركبات عضوية تعتبر من مشتقات الامونيا حيث تحل مجموعة الكيل واحدة او اكثر محل ذرة هيدروجين واحدة او اكثر من الامونيا

تقسم الامينات الى



صيغتها العامة $R-NH_3$ وقانونها العام $C_nH_{2n+3}N$

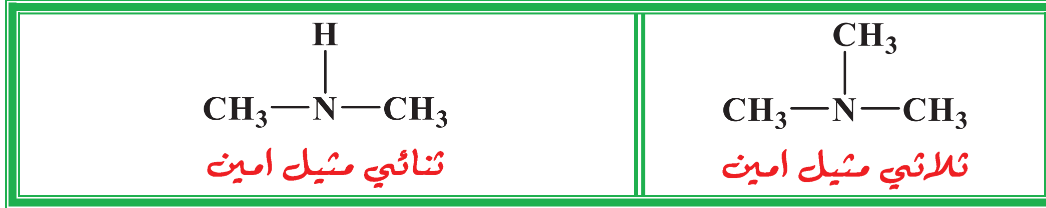
تسمية الامينات:

أ- وفق الطريقة الشائعة:

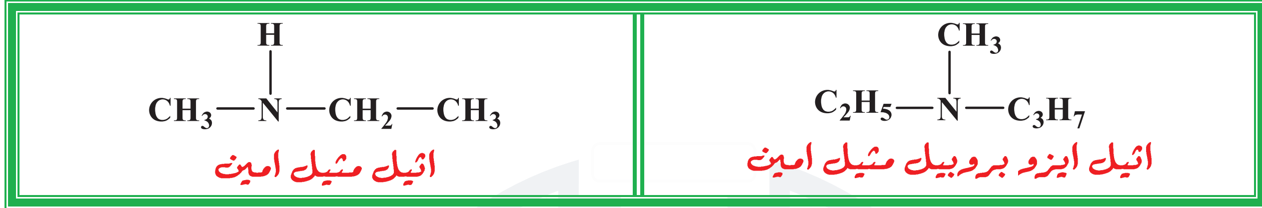
1- اذا كان الأمين اولي $(R-NH_3)$ فتسمى اولاً مجموعة الالكيل المرتبطة بذرة النتروجين ثم نذكر كلمة امين.

$CH_3CH_2-NH_2$ اثيل امين	CH_3-NH_2 مثيل امين
$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ برويبل امين	$C_2H_5-NH_2$ اثيل امين

2- اذا كان الأمين ثانوي او ثالثي ومجاميع الالكيل فيه متشابهة (R_2-NH , R_3N) فنذكر عند التسمية كلمة ثنائي او ثلاثي ..الخ. ثم اسم مجموعة الالكيل ثم كلمة امين.



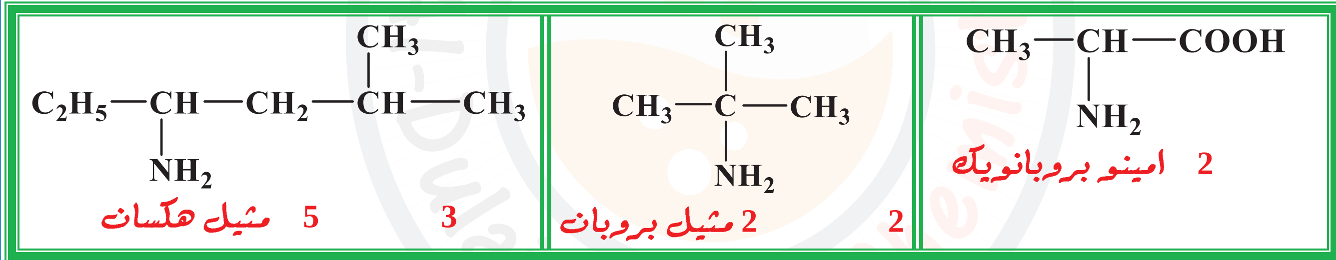
3- اذا كانت مجاميع الالكيل مختلفة فنبدأ التسمية حسب الاحرف الابجدية.



ب- حسب نظام (IUPAC):

1- نرقم السلسلة الكاربونية من الطرف الأقرب لذرة الكاربون الحاوية على مجموعة الأمين (NH_2)

2- نبدأ التسمية بذكر رقم ذرة الكاربون المرتبطة بها مجموعة الأمين (NH_2) . باعتبارها تفرعاً مع إضافة حرف ثم نذكر التفرعات الأخرى ان وجدت كما مر سابقاً. ثم نذكر اسم الالكان حسب عدد C السلسلة.



تفاعلات الامينات

(تتفاعل الامونيا) مع:

1- هاليد الالكيل

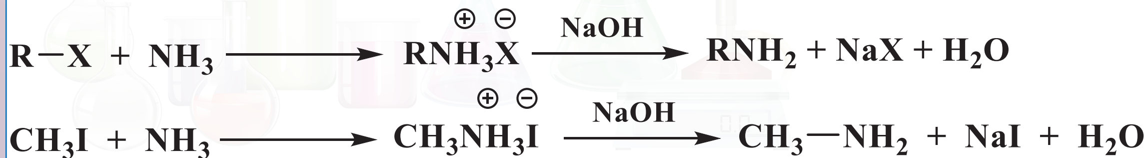
2- الكحول

تحضير الامينات

أ- من تفاعل الامونيا مع هاليد الالكيل:

أن هذه الطريقة غير ناجحة مختبرياً؟

لأن الناتج هو عبارة عن مزيج من عدة أمينات (أولية وثانوية وثالثية) فيصعب فصلها عن بعضها. (لذا تعتبر فقط لتحضير الامين الأولي).



$$R-X + NH_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{RNH_3}\overset{\ominus}{X} \xrightarrow{NaOH} RNH_2 + NaX + H_2O$$

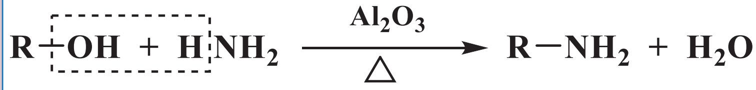
$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{CH_3NH_3}\overset{\ominus}{I} \xrightarrow{NaOH} CH_3-NH_2 + NaI + H_2O$$

مثيل امين اولي

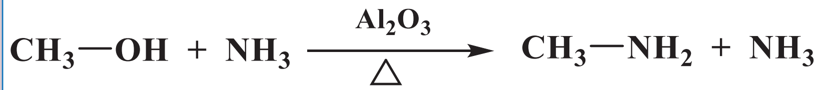


ب- تفاعل الكحولات مع الأمونيا:

وذلك بإمرار بخار الكحول والأمونيا على الالومينا الساخنة (Al_2O_3) عند درجة حرارة $(400C^o)$ عن ذلك أيضاً مزيج من الامينات ولكن عند زيادة نسبة الامونيا بشكل كبير نحصل على الامين الأولي:



$$R{-}OH + H{-}NH_2 \xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3} R{-}NH_2 + H_2O$$

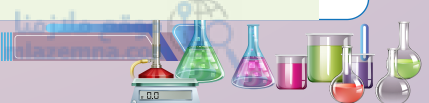


$$CH_3{-}OH + NH_3 \xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3} CH_3{-}NH_2 + NH_3$$

ميثانول امونيا مثيل امين اولي

س43/ حضر بروبيل امين باستخدام كحول مناسب مرة ومن هاليد الكيل مناسب مرة.

ج:

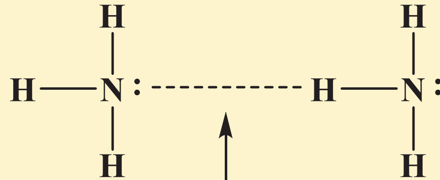


(أ) الخواص الفيزيائية للامينات

(1) تمتلك الامينات ذات الكتل المولية الواطئة رائحة تشبه رائحة الامونيا.

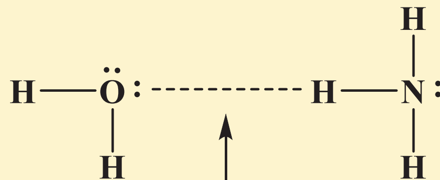
(2) تكون غازات أو سوائل في درجة حرارة الغرفة.

(3) يمكنها أن تكون أواصر هيدروجينية بينية بسبب قطبيتها لذا تكون درجة غليانها أعلى من المركبات الغير قطبية المقابلة.



أصرة هيدروجينية

(4) الامينات تذوب في الماء بسبب قابليتها على تكوين أواصر هيدروجينية مع الماء كما أنها تذوب في بعض المذيبات العضوية.



أصرة هيدروجينية

(ب) الخواص الكيميائية للامينات

(1) تعتبر طريقة للتمييز بينها وبين الالكانات

الامينات قواعد لويس (بسبب وجود مزدوج الكتروني غير مشترك) على ذرة النايتروجين والذي يمكن أن يكون آصرة مع بروتون (H^+) الذي يمثل حامض لويس.



ويمكن لملح الأمين المتكون العودة إلى الأمين الأصلي بتفاعله مع قاعدة قوية (NaOH)



(2) تتفاعل الامينات مع كلوريد الحامض (كلوريد الاستيل) لتكون مركبات عضوية تسمى الاميدات:







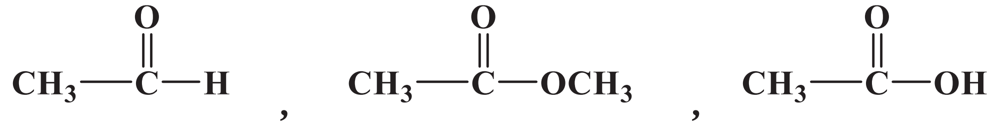
س44/ نظم جدولاً يتضمن المعلومات الآتية حول كل من المركبات الآتية ومنها العائلة التي ينتمي إليها المركب واسم المركب والمجموعة الوظيفية ؟



$CH_2 = CH_2$, $CH \equiv CH$, CH_3OCH_3 , CH_3CH_2OH



CH_3CH_2Cl , $CH_3 - CH_3$, $CH_3CH_2NH_2$, $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$



$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$, $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$, $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$

ج:

المركب	العائلة	اسم المركب	المجموعة الوظيفية
$CH_2 = CH_2$		ايثين (اثيلين)	الآصرة المزدوجة
$CH \equiv CH$		ايثاين (الاستيلين)	الآصرة الثلاثية
CH_3OCH_3		ميثوكسي ميثان	C – O – C
CH_3CH_2OH		الايثانول	– OH
CH_3CH_2Cl	الالكيل	كلورو ايثان (كلوريد الاثيل)	C - CL
$CH_3 - CH_3$			لا يوجد
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$		مثيل ايثانوات	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$	الديهايد	ايثانال (استيالديهايد)	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$		بروبانون (اسيتون)	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$	كاربوكسيلي	حامض الخليك (حامض الايثانويك)	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$
$CH_3CH_2NH_2$		اثيل أمين	$– NH_2$





س45/ اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل تحضير المركبات التالية من المادة الأولية المذكورة واي مواد أخرى مناسبة ؟

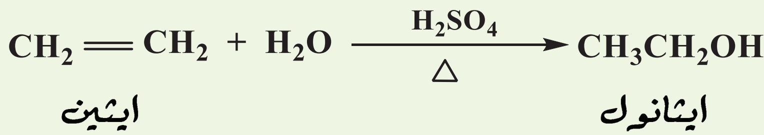
أ/ 1 بروبانول من 1 كلورو بروبان   ب/ الايثانول من الايثين

جـ/ الايثانال من الايثانول   د/ ايثانوات الصوديوم من مثيل ايثانوات

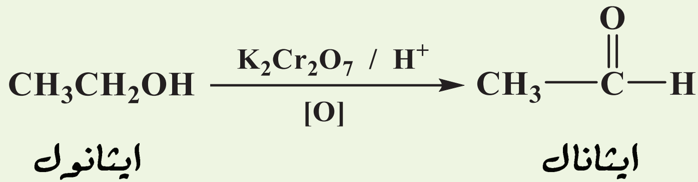
ج/



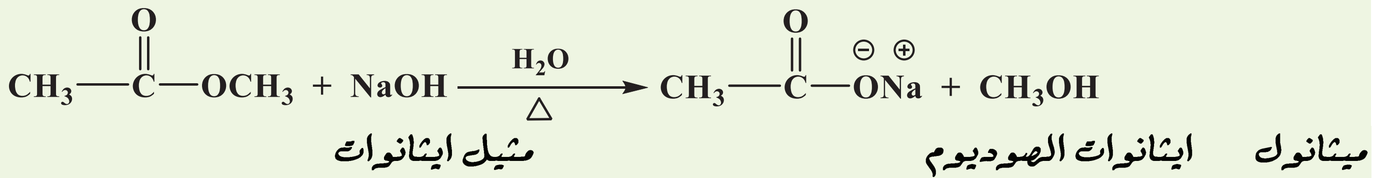
1 كلورو بروبان   بروبانول



ايثين   ايثانول



ايثانول   ايثانال



مثيل ايثانوات   ايثانوات الصوديوم   ميثانول

س46: اعط أسماء المركبات العضوية التالية وفق نظام ايوباك (IUPAC) ؟

1)	$CH_3(CH_2)_3-C(=O)-OH$	2)	$CH_3CH_2-C(CH_3)_2-CH_2OH$
3)	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2B$	4)	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$
5)	$CH_3(CH_2)_2-C(=O)-OCH_3$	6)	$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3$
7)	$CH_3(CH_2)_4-C(=O)-H$	8)	$CH_3(CH_2)_4-C(=O)-CH_3$

ج/



س47: ما الصيغة البنائية للمركبات العضوية الاتية:

(١) 2 3 ثنائي مثيل الهكسانويك
(٢) بيوتيل بيوتانوات
(٣) 3 اثيل هبتانول
(٤) 3 4 هبتانون
(٥) 2 بنتانول 2
(٦) 3 2 امينو هكسان
(٧) 3 كلورو هكسان
(٨) 2 مثيل بيوتان 2
(٩) ثنائي بيوتيل ايثر
(١٠) 3 مثيل بنتانويك

س48/ اكتب بعض الصيغ البنائية المحتملة لكل من المركبات الآتية مع تبيان المجموعة الوظيفية فيها واكتب أسمائها حسب نظام أيوباك ؟


$C_4H_8O_2$, C_4H_8O , C_4H_9OH , C_2H_7N

ج:

$C_4H_8O_2$ (حامض كاربوكسيلي او استر)

المجموعة الوظيفية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O$

(1)	$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ حامض البيوتانويك	(4)	$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ مثيل بروبانوات
(2)	$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{\vert}{CH}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ 2 مثيل بروبانويك	(5)	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3$ ايثانوات الاثيل
(3)	$H-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$		

C_4H_8O (الديهايد او كيتون)

المجموعة الوظيفية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

1)	$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ بيوتانال	2)	$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ 2 مثيل بروبانال	3)	$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ 2 بيوتانون

C_4H_9OH (كحول)

المجموعة الوظيفية OH

1)	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ 1 بيوتانول	3)	$CH_3CH_2-CH(OH)-CH_3$ 2 بيوتانول
2)	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$ 2 1 بروبانول	4)	$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$ 2 2 بروبانول

C_2H_7N

المجموعة الوظيفية NH_2

1)	$CH_3CH_2NH_2$	2)	$CH_3-NH-CH_3$ ثنائي مثيل امين

س49: حدد المركب العضوي الأعلى درجة غليان في كل من الأزواج الاتية:



أ) $CH_3 - COOH$ $CH_3 - CH_2OH$

ب) $CH_3 - CH_2 - OH$ $CH_3 - O - CH_3$

جـ) $CH_3 - OH$ $H-C(=O)-H$

د) $CH_3CH_2CH_2Br$ $CH_3CH_2CH_2 - OH$

هـ) CH_3COOH $CH_3-C(=O)-CH_3$

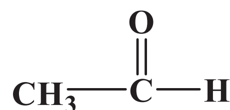
و) $CH_3-CH(OH)-CH_3$ $CH_3 - O - CH_2 - CH_3$

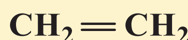




س50/ اختر الإجابة الصحيحة فيما يأتي:

(1) عند تسخين الايثانول CH_3CH_2OH مع حامض الكبريتيك المركز ينتج المركب العضوي:









(2) ركب الناتج من أكسدة المركب 2 بروبانول باستخدام $K_2Cr_2O_7$ في وسط حامضي هو:

أ) بروبانال   بروبانون   ج) بروبين   د) حامض البروبانويك

(3) د اختزال البروبانال بواسطة H_2 وبوجود Ni فإن المركب الناتج هو:

أ) حامض البروبانويك   1 بروبانول   2 بروبانول   د) بروبانون

(4) الغاز الناتج من تفاعل فلز الصوديوم مع كحول الايثانول هو:









(5) عند إضافة ملغم (الزئبق   خارصين) إلى الايثانال بوجود حامض HCl

أ) كحول أولي   ب) كحول ثانوي   ج) كحول ثالثي

(6) الغاز الناتج من تفاعل حامض الايثانويك مع كاربونات الصوديوم الهيدروجينية هو:









(7) تخدم كاشف لوكاس اللامائي ($HCl / ZnCl_2$) للتمييز بين:

الكحولات الأولية والثانوية والثالثية

ب) الالديهايدات والكيتونات

ج) الامينات الأولية والثانوية

(8) د الصيغ المحتملة للمركب $C_3H_6Br_2$

2   3   4   5

(9) كن أن تتكون أواصر هيدروجينية ضمنية بين المادة الآتية:

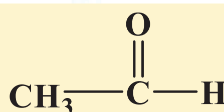
2 بروبانون   بروبانال   ج) ثلاثي مثيل أمين   د) 2   2 بروبانول

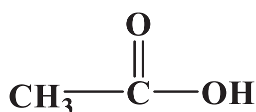
(10) تتكون المرآة الفضية نتيجة مفاعلة محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2OH$ المركبات الآتية وهو ما يدعى بكاشف تولن:

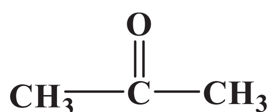
أ) كيتون   الديهايد   ج) كحول ثالثي   د) الكان

(11) من المركبات الآتية تتفاعل مع محلول فهلنك:









(12) نوع التفاعل الذي يحول البروبانون إلى 2 بروبانول يسمى تفاعل:

أ) تأكسد   ب) حذف   اختزال   د) استبدال



س51/ اكتب بالمعادلات تحضير حامض البيوتانويك باستخدام كاشف كرينيارد وهاليد الالكيل المناسب:

ج/ نأخذ هاليد الالكيل المناسب هو 1 كلورو بروبان



$$CH_3CH_2CH_2-Cl + Mg \longrightarrow CH_3CH_2CH_2MgCl$$



$$CH_3CH_2CH_2MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OMgCl$$



$$CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OMgCl + HCl \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

حامض البيوتانويك

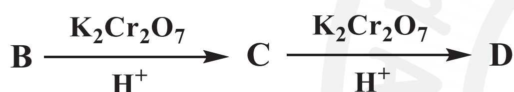
س52/ فيما يأتي سلسلة من التفاعلات التي تبدأ بالايثين $CH_2 = CH_2$ اكتب الصيغ البنائية من النواتج العضوية بدأً من A إلى E ؟



$$HCl \longrightarrow A + CH_2 = CH_2$$



$$A + KOH \longrightarrow B$$



$$B \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} C \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} D$$



$$D + NaHCO_3 \longrightarrow E + CO_2 + H_2O$$

ج/



س53/ كيف تميز مختبرياً بين كل زوج من المركبات الآتية:

أ) بروبانال وبروبانون

ب) 1 بنتانول وبنتان

جـ) بيوتانال وحامض البيوتانويك

د) 2 2 بروبانول و 1 بروبانول

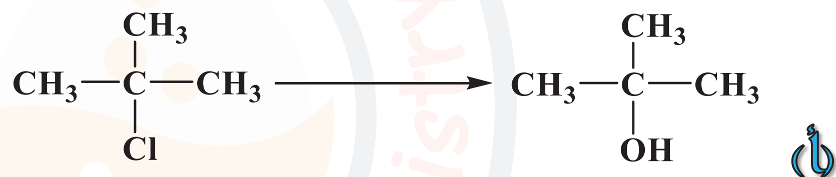
هـ) الايثانول وحامض الايثانويك

و) اثيل أمين والايثان

ج/

س54/ وضح بمعادلات كيميائية كيف تحدث التحولات الآتية:

أ)

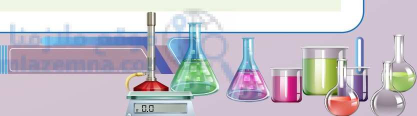


ب)



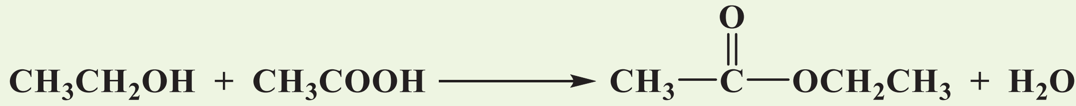
جـ) 2 بيوتانول ⟵ 1 بيوتين

ج/



س55/ يتفاعل اثنان من المركبات الواردة أدناه في وسط حامضي لينتج مركب له رائحة مقبولة وصيغته $C_4H_8O_2$ حدد المركبين ومثّل التفاعل الحاصل بينهما بمعادلة كيميائية CH_3CHO و CH_3COOH و CH_3CH_2OH و $CH_3 - CH_3$ و $CH_3CH_2OCH_3$

ج/ يتفاعل الايثانول CH_3CH_2OH مع حامض الخليك CH_3COOH لينتج استر:



س56/ اكتب معادلات كيميائية تبين تحضير المواد التالية مبتدأً من الايثانول وأي مواد غير عضوية أو عضوية مناسبة؟

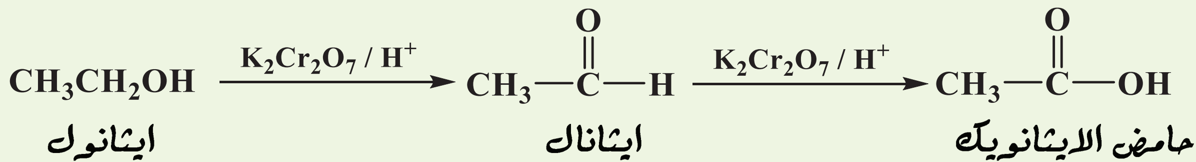
أ) حامض الايثانويك CH_3COOH

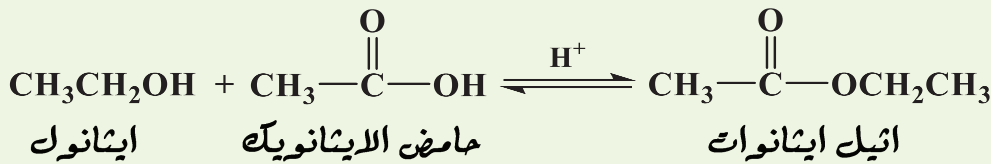
ب) اثيل ايثانوات $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$

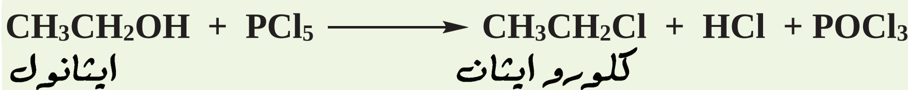
جـ) كلورو ايثان CH_3CH_2Cl

د) اثيل كلوريد المغنسيوم CH_3CH_2MgCl

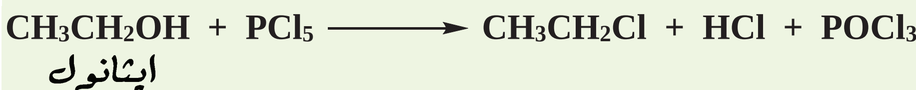
ج/

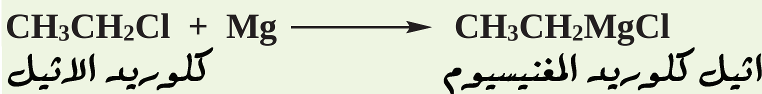


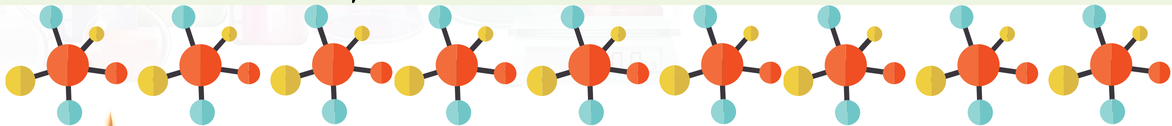




2



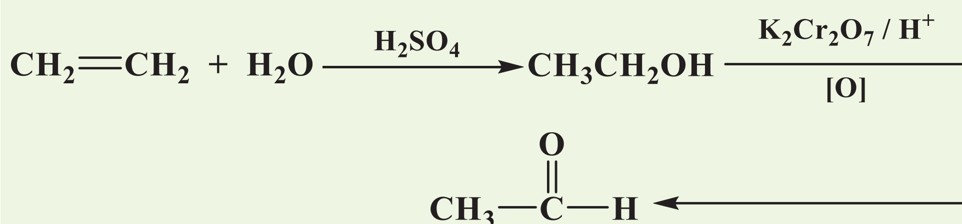




س57/ مبتدأً من الاثيلين $CH_2 = CH_2$ بين بالمعادلات تحضير كل من:

أ) الايثانال   ب) اثيل كلوريد المغنسيوم   جـ) اثيل هكسانوات

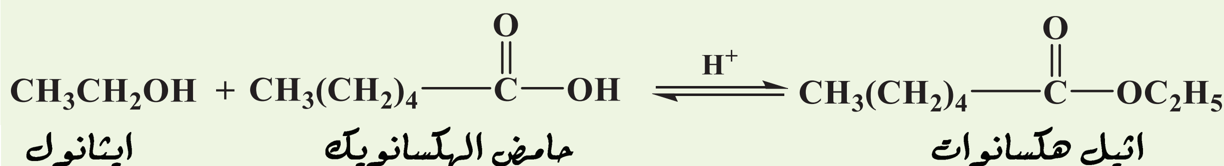
ج/

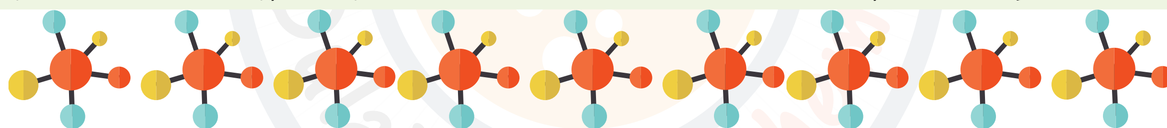








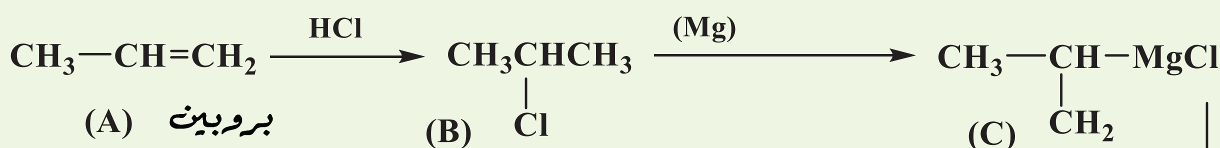


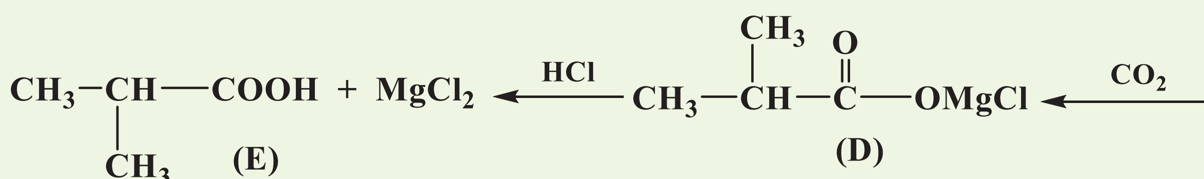


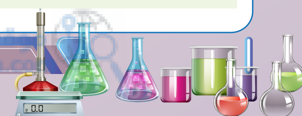
س58/ استنتج الصيغ البنائية للمركبات العضوية A , B , C, D, E في مخطط التفاعلات الآتية إذا علمت أن أي مركب عضوي يحوي على ثلاث ذرات كاربون:



ج/



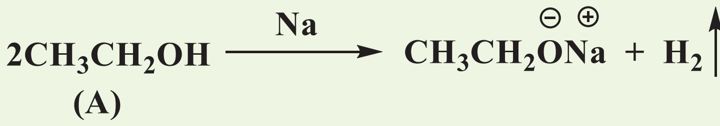




س59/ مركب عضوي A يحتوي على ذرتي كاربون يتفاعل مع فلز الصوديوم مطلقاً غاز الهيدروجين ولدى أكسدته كلياً بوجود دايكرومات البوتاسيوم في وسط حامضي تكون المركب B فوجد أن محلول المركب B يغير لون ورقة زهرة عباد الشمس إلى الأحمر كما أنه يتفاعل مع $NaHCO_3$ مطلقاً غاز CO_2 وعند تسخين مزيج من المركبين (A B) بوجود قطرات من حامض مركز قوي تكون المركب العضوي C المتميز برائحته العطرة.

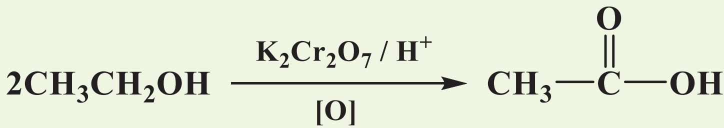
أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من C , B , A **ب)** اكتب معادلات التفاعل الحاصلة ؟

ج/ A يتفاعل مع الصوديوم ويمكن أكسدته لذا فهو كحول ويعطي ايثوكسيد الصوديوم .



$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow{Na} CH_3CH_2O^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2\uparrow$$
(A)

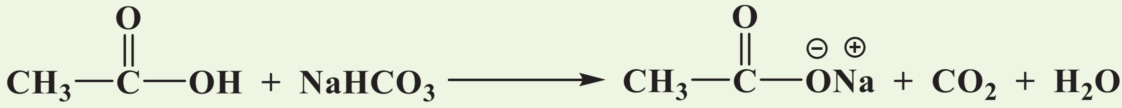
كسدته اكسدة تامة يعطي حامض الايثانويك الذي يغير لون ورقة عباد الشمس الى الأحمر.



$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7 / H^+} CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH$$

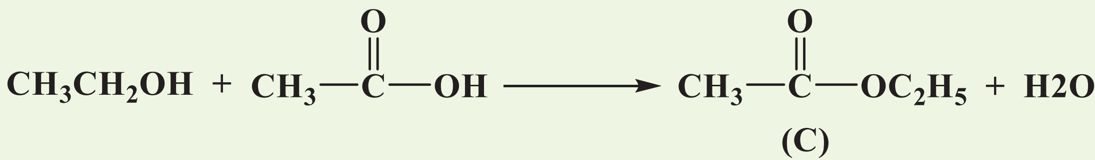
حامض الايثانويك (B)

والمركب B يتفاعل مع $NaHCO_3$ ليعطي ملح الحامض



$$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O^{\ominus}Na^{\oplus} + CO_2 + H_2O$$

ويتفاعل كل من المركب (B , A) (كحول وحامض) يعطي الاستر المقابل ذو الرائحة العطرة وهو المركب (C)



$$CH_3CH_2OH + CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H2O$$

(C)

اثيل ايثانوات





س61/ (وزاري) مركب عضوي قانونه العام $C_nH_{2n+2}O$ كتلته المولية 60g/moL لا يستجيب لكاشف لوكاس ولكنه يتأكسد تماماً، اكتب الصيغة الجزيئية والتركيبية للمركب، ثم اذكر التفاعل مع تسمية النواتج وكتابة القانون العام والمجموعة الفعّالة لكل ناتج.

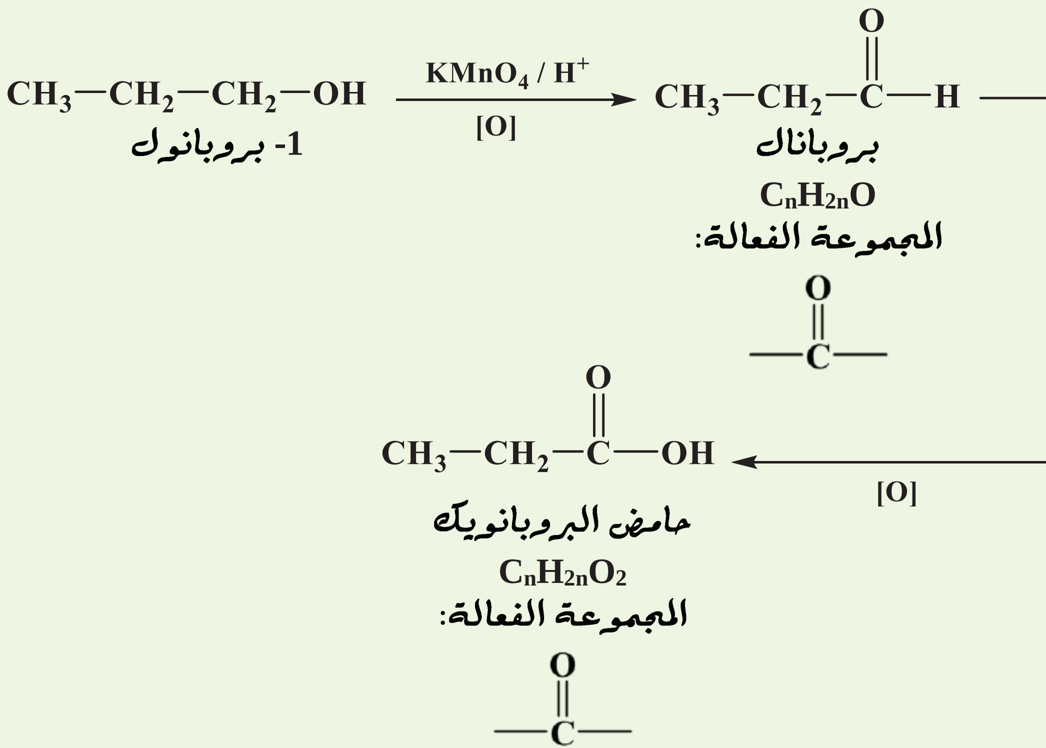
ج/

$$M_{C_nH_{2n+2}O} = 12n + 2n + 2 + 16$$

$$60 = 14n + 18$$

$$60 - 18 = 14n \Rightarrow n = \frac{42}{14} = 3$$

∴ صيغة هي C_3H_7-O $\quad C_3H_8O$









الفصل الثامن
الكيمياء الحياتية





الكيمياء الحياتية

هي فرع من فروع علم الكيمياء، يهتم بدراسة التراكيب الحيوية في أجسام المخلوقات الحية ويدرس التغيرات الكيميائية التي تحدث في جسم الإنسان أو أجسام المخلوقات الحية حيث يربط بين المجال الكيميائي والمجال الحيوي الوظيفي.

أنواع المواد الغذائية: أ) **الكاربوهيدرات** ب) **البروتينات**

أ الكاربوهيدات

مركبات عضوية تحتوي على الكاربون والهيدروجين والاوكسجين وتكون فيها نسبة الاوكسجين مرتفعة الصيغة التركيبية $(CH_2O)n$ حيث أن كل ذرة كاربون ترتبط بجزيئة ماء، ولذلك يطلق عليها اسم كاربوهيدرات المشتق من كاربون وماء.

قد تكون جزيئاتها بسيطة مثل السكريات الأحادية والثنائية أو معقدة مثل النشأ والسليلوز.

أصناف الكاربوهيدرات

أولاً: أحادية التسكر (سكريات أحادية) (كلوكوز وفركتوز) Mono sacrchaides

ثانياً: ثنائية التسكر (سكريات ثنائية) (سكروز ، مالتوز ، لاكتوز) Di sacrchaides

ثالثاً: متعددة التسكر (سكريات متعددة) نشأ وسليلوز Poly sacrchaides

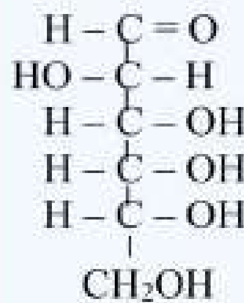
أولاً: السكريات أحادية التسكر

وهي ابسط انواع الكاربوهيدرات من امثلتها الكلوكوز والفركتوز.

سكر الكلوكوز أو (سكر العنب): يُعد من الكاربوهيدرات أحادية التسكر وهو عبارة عن بلورات صلبة له درجة غليان عالية يوجد في الطبيعة أو الدم أو فاكهة العنب لذلك يسمى سكر العنب الصيغة الجزيئية $C_6H_{12}O_6$ ، $C_6(H_2O)_6$ وشكله البنائي يتوقف على الحالة التي يوجد بها وصيغته البنائية المفتوحة تحتوي على عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة الديهايد واحدة.

الصيغة البنائية المفتوحة لسكر الكلوكوز (حفظ)



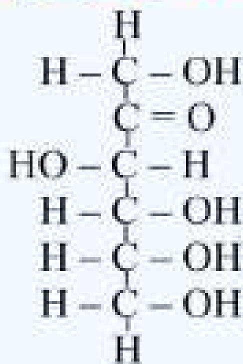


المجموعة الوظيفية في الحالة المفتوحة هي مجموعة الالديهايد



ومجموعة هيدروكسيل
OH –

الصيغة البنائية المغلقة لسكر الكلوكوز (حفظ)



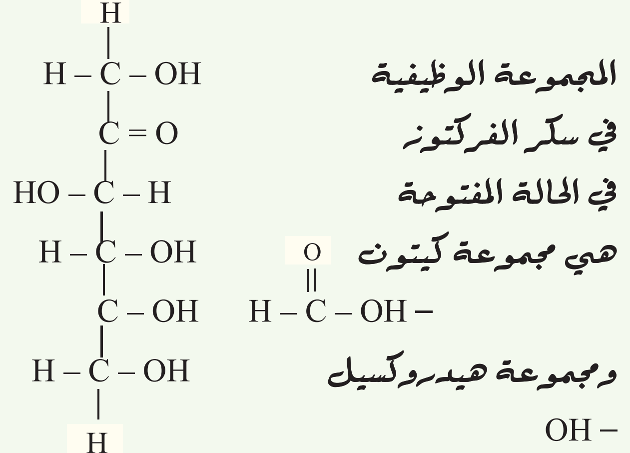
المجموعة الوظيفية في الحالة المغلقة هي ايثر



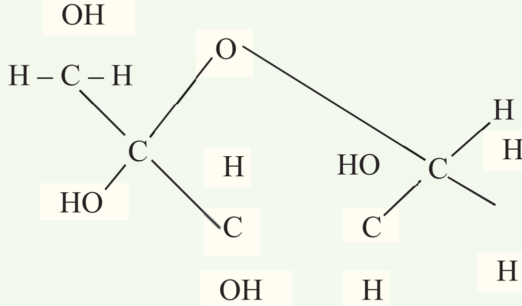
سكر الفركتوز أو (سكر الفواكه):

يُعد من السكريات أحادية التسكر يوجد في العسل ومعظم الفواكه لذلك يسمى بسكر الفواكه صيغته الجزيئية $C_6H_{12}O_6$ أو $C_6(H_2O)_6$ تتشابه خواصه الفيزيائية مع سكر الكلوكوز وصيغته البنائية المفتوحة تحتوي على عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة كيتون واحدة.

الصيغة البنائية المفتوحة لسكر الفركتوز (حفظ)



الصيغة البنائية المغلقة (حفظ)



(المجموعة الوظيفية في الحالة المغلقة هي ايثر C – O – C ومجموعة هيدروكسيل OH –)

س/علل/ يُعد سكر الفركتوز من السكريات المختزلة؟

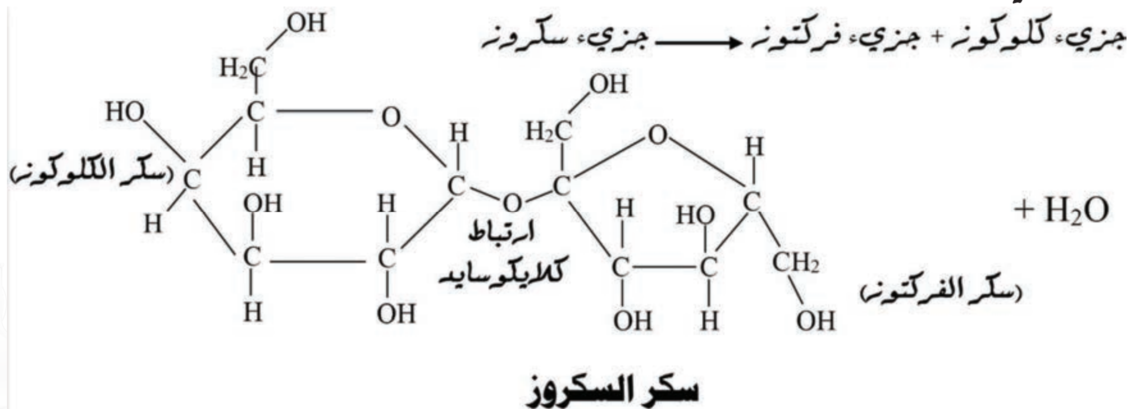
ج/ أن وجود مجاميع الهيدروكسيل ومجاميع الكاربونيل الكيتونية يكسبه تفاعلات مشابهة لتفاعلات الكحولات والكيتونات وقابليته للتأكسد بمحلول فهلنك أو كاشف تولن التي يخالف فيها الكيتونات.

ثانيا: الكاربوهيدرات ثنائية التسكر

تتكون من ارتباط جزيئين من السكر الأحادي بعد فقدان جزيء ماء ومن الأمثلة على ذلك:

سكر السكروز (سكر القصب):

يعد من السكريات ثنائية التسكر يستخلص من نبات القصب لذا يدعى بسكر القصب صيغته الجزيئية ($C_{12}H_{22}O_{11}$) وكل جزيء سكروز يتكون من جزيء كلوكوز وجزيء فركتوز مرتبطتين ببعضهما من خلال آصرة (كلايكوسايد) تنشأ بانتزاع جزيء ماء منها ومن السهل أن يتحلل السكروز إليها في عملية الهضم التي تحدث في أجسامنا. وهذا النوع من السكر بلوراته النقية بيضاء وهو السكر المتداول في نظامنا الغذائي.



سكر السكروز

ثالثا: الكاربوهيدرات متعددة التسكر

عبارة عن بوليمر ضخم للسكريات الأحادية ومثال ذلك:

(1) النشأ:
يُعد من السكريات متعددة التسكر جزيئتها تنشأ من وحدات من الكلوكوز يتم ترابطها من خلال فك الآصرة الثنائية في الكاربونيل وتكوين بوليمر من جزيئات الكلوكوز.
وتسمى الأغذية الحاوية على هذا النوع من الكاربوهيدرات بالنشويات نسبة إلى وجود النشأ بكمية كبيرة مثل البطاطا.

(2) السليلوز:
ويُعد من الكاربوهيدرات متعددة التسكر ويتكون من بوليمر ضخم للكلوكوز يختلف عن النشأ في الشكل والخواص بسبب اختلاف عدد وحدات الكلوكوز المكونة له واختلاف ترابطها مع بعضها وتعتبر ألياف المواد الخشبية وقشور بعض ثمار الفواكه كالتمر المصدر الطبيعي له.

كلوكوز $\xrightarrow[\text{أنزيمات}]{\text{محاليل حوامض}}$ نشأ أو سيليلوز

س/مهم/ اشتبه عليك محلولان احدهما نشا والآخر كلوكوز. فكيف يمكنك التمييز بينهما في المختبر ؟ (الكشف عن النشأ) ؟

ج/ يُعد النشا بوليمر لوحدة مونمر هو الكلوكوز يمكن التمييز بينها باستخدام محلول اليود الذي يعطي لوناً أزرق أما الكلوكوز فلا يعطي هذا الكشف.

البروتينات

تتكون من الكاربون والهيدروجين والاوكسجين والنتروجين وأحياناً تحتوي على الكبريت والفسفور.

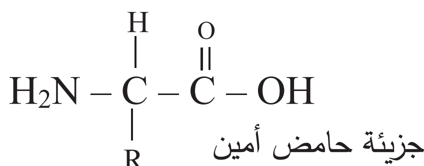
المصدر الأساسي لها هو الأجسام الحية وخاصة الحيوية.

الأصل اليوناني لكلمة بروتين يعني (Pro) الأول والمقطع الثاني (teins) يعني الأهمية والأساس.

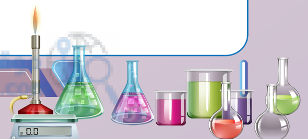
أهميتها: تساهم في بناء أنسجة المخلوقات الحية.

الأصل الكيميائي: تتكون البروتينات من ارتباط أعداد كبيرة من الأحماض الأمينية ترتبط مع بعضها بعد فقدها لجزيئة ماء بالأواصر الاميدية (ببتيدية). أحد طرفي جزيئة البروتين مجموعة كاربوكسيل والطرف الآخر أمين وفي ثناياه عدد من المجاميع الببتيدية.

المجموعة الفعالة في البروتينات هي:
مجموعة الكاربوكسيل ومجموعة الأمين.



جزيئة حامض أمين



الأحماض الامينية: هي الوحدة الأساسية لبناء البروتين وتمثل بالصيغة:

$$H_2N - \overset{H}{\underset{R}{C}} - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OH$$

جزيئة حامض أمين

وتختلف الأحماض الامينية فيما بينها بمجموعة الالكيل التي تقع بين مجموعة الكاربوكسيل والامين.

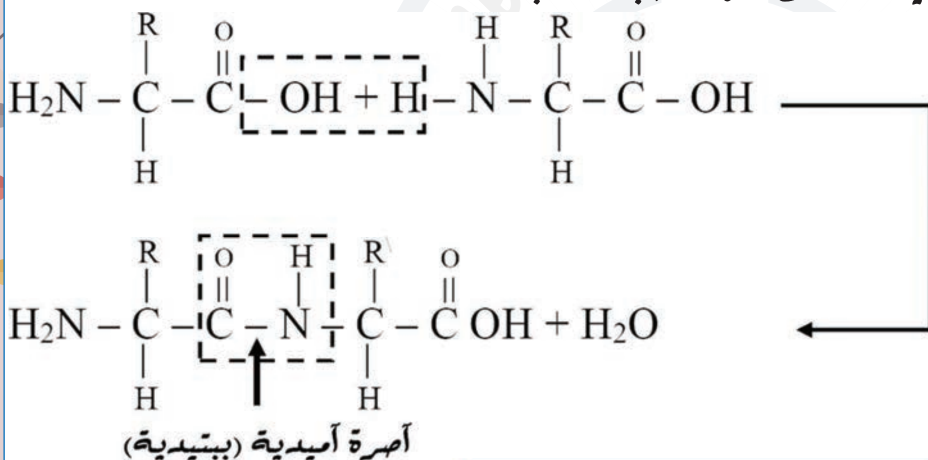
أشكال البروتينات:

1- بروتينات تتخذ شكل خيطي (ليفي) كما في الكرياتين في الشعر والصوف والأظافر.
2- بروتينات شبه كروية كما في البيض.

ومن أشهر المواد البروتينية في أجسامنا **الأنزيمات** ، **الهرمونات** ، **هيموكلوبين الدم**

تكوين البروتين

يتكون البروتين من ارتباط أعداد كبيرة من وحدات بنائية صغيرة تدعى (الأحماض الامينية) بأواصر اميدية (ببتيدية) بعد فقدان جزيء ماء لكل نقطة ارتباط حسب المعادلة أدناه:



الانزيمات

التعريف

وهي صنف من أصناف البروتينات موجودة في جميع خلايا الجسم كعوامل مساعدة عضوية للتقليل من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل عنه بدون أنزيم.

صفاتها:

1- تتكون داخل جسم الكائن الحي وتتجدد باستمرار لأنها تفقد فاعليتها بمرور الزمن وتتلف بالحرارة أثناء التفاعلات الحيوية.
2- تعمل بصورة مستقلة.
3- تعمل في نطاق معين من PH
4- لها مضادات توقف عملها.
5- تخفض من طاقة التنسيق.



أنواع الانزيمات

(1) الانزيمات الداخلية:
وتعمل داخل الخلية وليس لها القابلية على التنافذ خلال غشاء معين مثل أنزيمات التأكسد.

(1) الانزيمات الخارجية:
وتعمل خارج الخلية (أي بعد إفرازها من الأنسجة) مثل الانزيمات الهاضمة.

س/علل/مهم/ تتفاعل البروتينات مع الحوامض ومع القواعد ؟
ج/ تحتوي البروتينات على مجموعة كاربوكسيل حامضية ومجموعة أمين قاعدية. لذا فهي تتفاعل مع الحوامض والقواعد.

س/علل/مهم/ يصعب فصل البروتينات بطرائق كيميائية بسيطة ؟
ج/ لأن هناك الكثير من البروتينات في جسم الكائن الحي تتشابه في تركيبها الكيميائي لكنها تختلف في وظائفها الحيوية.

الدهون (اللبيدات)

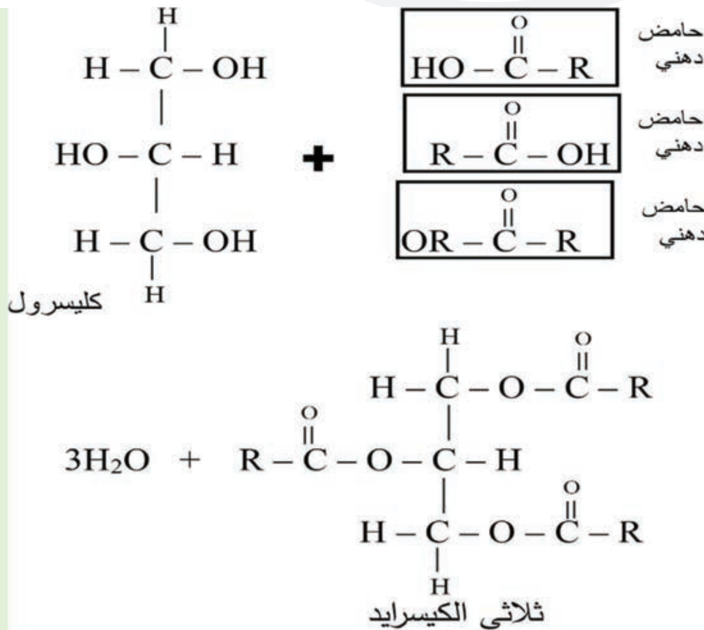
التعريف
تعتبر المادة الأساس التي يختزنها الجسم للحصول على الطاقة عند الحاجة إذ أن هضمها وأكسدتها يؤدي إلى تحرر كميات من الطاقة توجد في الشحوم الحيوانية وتتركز في الزيوت النباتية كبذور النباتات كالقطن والسمسم.

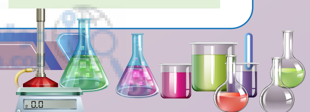
اهميتها
تمثل أغذية الطاقة المخزونة في جسم الكائن الحي. لها أهمية اقتصادية في صناعة الصابون والأصباغ والشموع.

خواصها: 1- لا تذوب في الماء. 2- تذوب في المذيبات العضوية مثل الايثر.
3- ملمسها دهني. 4- الشحوم الحيوانية صلبة في درجة حرارة الغرفة والزيوت سوائل.

أصلها الكيميائي// **أستر ثلاثي الكليسرول** مع **الحوامض الشحمية**

يتكون من سلسلة هيدروكربونية طويلة $(C_{12} - C_{24})$ لها مجموعة كاربوكسيل طرفية ويدعى هذا التركيب بثلاثي الكليسرايد.





الصابون

التعريف

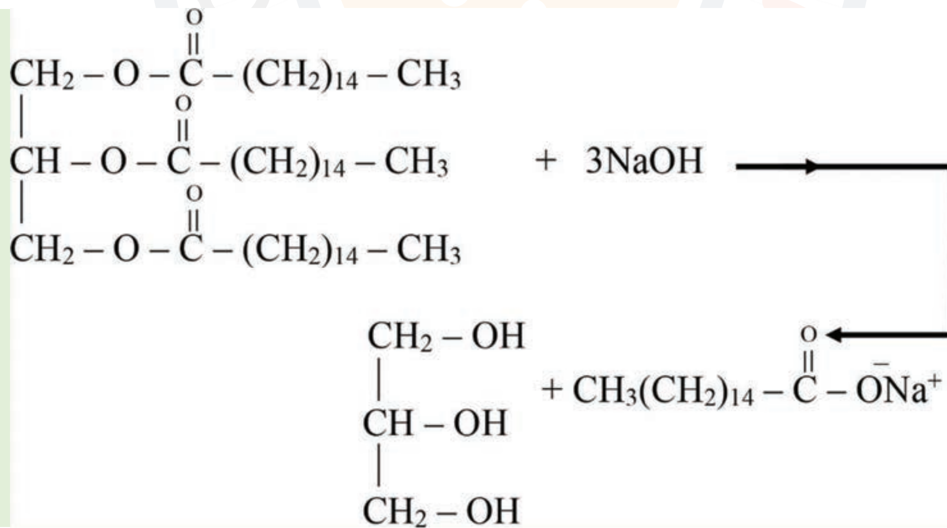
مركبات عضوية لملح الصوديوم أو البوتاسيوم للحامض الدهني. نحصل عليه من عملية الصوبنة من تفاعل القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم مع الزيت أو الحامض الدهني ويُضاف محلول ملح الطعام فتتصلب مادة تتكون على شكل طبقة سميكة ترشح من خلال قطعة قماش. ليتكون الصابون بعد غسله بالماء البارد لإزالة أي بقايا من الملح.

انتبه؟! يتوقف عمل الصابون على نوع القاعدة ونوع الزيت أو الدهن فاستخدام $NaOH$ ينتج الصابون المترلي أما (KOH) فينتج الصابون السائل (الطري).

س/علل/ لا يستخدم الكالسيوم أو المغنيسيوم بديلاً عن الصوديوم والبوتاسيوم في صناعة الصابون.

ج/ لأن أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم من مسببات العسرة للماء فلا يرغوا الصابون في الماء عند وجود تلك الأيونات فيه. لذا لا يمكن استخدام هذين العنصرين في صناعة الصابون.

معادلة صناعة الصابون :



س1/ اختر الإجابة الصحيحة مما يلي :

1- أي المواد التالية ليس مصدرها بروتيناً :

أ- جزيء مركب يحتوي على الكاربون والاوكسجين والهيدروجين والكبريت.

ب- جزيء مركب يحتوي على الكاربون والهيدروجين والنتروجين.

جـ- مركب يتفاعل مع الحوامض والقواعد.



2- يتكون جزيء السكروز من وحدات صغيرة هي :-

أ- كلوكوز ب- فركتوز **جـ- كلوكوز وفركتوز**

3- أي من العناصر التالية لا يوجد في الحوامض الامينية :-

أ- النتروجين **ب- الفسفور** جـ- الاوكسجين د- الكاربون

4- أي من البوليمرات التالية تُعد الحوامض الدهنية الواحدة البنائية (المونمر) لها :

أ- البروتينات ب- الكاربوهيدرات **جـ- اللبيدات (الدهون)**

س2/ أكمل الجدول التالي :

وجه المقارنة	الكلوكوز	الفركتوز
الصيغة الجزيئية		
الصيغة البنائية المفتوحة		
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة المفتوحة		
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة الحلقية (المغلقة)		

الجواب/

وجه المقارنة	الكلوكوز	الفركتوز
الصيغة الجزيئية	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$
الصيغة البنائية المفتوحة	H – C = O HO – C – H H – C – OH H – C – OH H – C – OH CH_2OH	H H – C – OH C = O HO – C – H H – C – OH H – C – OH H – C – OH H
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة المفتوحة	مجموعة الالديهايد – C – H (O=) ومجاميع الهيدروكسيل – OH	مجموعة الالديهايد – C – (O=) ومجاميع الهيدروكسيل – OH
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة الحلقية (المغلقة)	مجموعة ايثر C – O – C ومجاميع الهيدروكسيل – OH	مجموعة ايثر C – O – C ومجاميع الهيدروكسيل – OH

